



Diplomarbeit

Methoden zur Bestimmung der spezifischen Trocknungsenergie von Faserstoffen

April 2012

vorgelegt von
Patrick Leuk

Betreuer:
Dipl.-Ing. Michael Schneeberger

Begutacher:
Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn Ulrich Hirn

Technische Universität Graz
Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik
Inffeldgasse 23
8010 Graz

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Ich versichere, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einem Beurteiler oder einer Beurteilerin) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Danksagung

Mein Dank gilt dem gesamten Team des Instituts für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik der Technischen Universität Graz für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung, die ich beim Verfassen dieser Arbeit erfahren habe.

Hervorheben möchte ich meine Betreuer Michael Schneeberger und Ulrich Hirn, sowie Peter Fisera, die mit vielen hilfreichen Diskussionen, guten Ratschlägen und organisatorischer Hilfe einen erheblichen Teil zum Gelingen meiner Diplomarbeit beitragen haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern und Großeltern bedanken. Ich danke ihnen für die Möglichkeit zu dieser Ausbildung und dem Rückhalt in jeder Lebenslage. Meiner langjährigen Freundin Victoria danke ich für Ihre Geduld und liebevolle Unterstützung während des Studiums.

Kurzfassung

Der überwiegende Teil des Gesamtenergieverbrauches bei der Papiererzeugung wird für die Trocknung benötigt. Es ist daher ein Bestreben der Industrie, Einsparungspotentiale in diesem Bereich zu finden. Voraussetzung für die Bilanzierung einer Trockenpartie ist die Kenntnis des exakten Energiebedarfs, der für die Papiertrocknung von Nöten ist.

Während der Papiertrocknung lässt sich das Phänomen beobachten, dass der Energiebedarf für die Verdampfung des Wassers mit sinkender Gleichgewichtsfeuchte x des Blattes zunimmt. Ab einer Gleichgewichtsfeuchte von $x = 0.3 \text{ g/g}$ steigt die Verdampfungsenthalpie von rund 2300 kJ/kg auf mehr als 3000 kJ/kg bei $x = 0 \text{ g/g}$. Der Unterschied zwischen der zur Papiertrocknung benötigten Energie und der Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser wird als Sorptionsenthalpie bezeichnet und ist jene Energiemenge, die benötigt wird, um auf den Fasern adsorbiertes Wasser zu desorbieren.

Hauptziel dieser Arbeit war es, geeignete Methoden zu finden, um die Sorptionsenthalpie zu quantifizieren und eventuelle energetische Unterschiede in der Papiertrocknung zwischen verschiedenen Faserstoffe aufzuzeigen.

Abstract

During paper drying one can observe that the energy to vaporize water is increasing with decreasing equilibrium moisture content (EMC). Below an EMC of 0.3 g/g the heat of vaporization is increasing from about 2300 kJ/kg to more than 3000 kJ/kg at zero EMC. The difference between vaporization energy and latent heat of water is called heat of sorption. The reason for this phenomenon is that at increased dry content water adsorbed to the fiber surface needs to be desorbed for vaporization which is consuming extra energy. The differential heat of sorption h_s is the extra energy needed to vaporize water at a certain EMC.

The first aim of the work is to identify appropriate methods to measure the heat of sorption and measure reliable values for H_s and h_s . The second aim of the work is to investigate if different pulp grades and process parameters are affecting the heat of sorption and thus the drying energy in papermaking.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Grundlagen der Papiertrocknung	3
2.1	Trocknungsmethoden	3
2.2	Thermische Trocknung	4
2.2.1	Wärmeleitung	4
2.2.2	Wärmeübertragung durch Konvektion	6
2.2.3	Wärmeübertragung durch Strahlung	8
2.3	Die Phasen der Papiertrocknung	9
2.3.1	Aufwärmphase	9
2.3.2	Erster Trocknungsabschnitt	9
2.3.3	Zweiter Trocknungsabschnitt	12
2.3.4	Dritter Trocknungsabschnitt	13
3	Sorptionsenthalpie	14
3.1	Bindung der Flüssigkeit	14
3.1.1	Veränderung des Dampfdrucks durch äußere Kräfte	14
3.1.2	Verhalten in Kapillaren	17
3.2	Adsorption	18
3.2.1	Ein- und Mehrschichtadsorption	18
3.2.2	Kapillarkondensation	19
3.3	Sorptionsisothermen	20
3.3.1	Klassifikation von Sorptionsisothermen	21
3.4	Modellfunktionen für Sorptionsisothermen	22
3.4.1	Isotherme von Langmuir	22
3.4.2	Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller	23
3.4.3	Isotherme von Heikkilä und Soininen	24
3.4.4	Isotherme von Guggenheim, Anderson und de Boer	25
3.5	Berechnung der Sorptionsenthalpie	26
4	Methoden zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie	30
4.1	Einleitung	30
4.2	Ableitung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen	31
4.2.1	Aufnahme der Desorptionsisothermen im Klimaschrank	31
4.2.2	Berechnen der Sorptionsenthalpie aus Modellgleichungen	32
4.3	Reaktionskalorimeter CPA202	40

4.3.1	Messprinzip des Reaktionskalorimeters	40
4.3.2	Messablauf	41
4.3.3	Messauswertung	42
4.4	Simultane Thermoanalyse STA	43
4.4.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	43
4.4.2	Thermogravimetrische Analyse	44
4.4.3	Anwendung der Simultanen Thermoanalyse	45
5	Ergebnisse	48
5.1	Beschreibung der Stoffproben	48
5.2	Ableitung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen	48
5.2.1	Sorptionsenthalpie nach BET	48
5.2.2	Sorptionsenthalpie nach Heikkilä	49
5.3	Reaktionskalorimeter CPA202	52
5.4	Simultane Thermoanalyse	54
6	Diskussion der Ergebnisse	57
6.1	Vergleich der Verläufe der spezifischen Sorptionsenthalpie	57
6.2	Vergleich zwischen direkter und indirekter Bestimmung	60
6.3	Einfluss der Sorptionsenthalpie: Fallbeispiel SCA	61
7	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	68

1 Einleitung

Der überwiegende Teil des Gesamtenergieverbrauches bei der Papiererzeugung wird für die Trocknung benötigt. Energetische Einsparungen in diesem Bereich haben nicht nur rein ökonomische Gründe, sondern sind in Zeiten der CO₂ Problematik und hinsichtlich der globalen Erwärmung von erheblicher Bedeutung. Am Institut für Papier-, Zellstoff und Fasertechnik der Technischen Universität Graz findet in diesem Zusammenhang ein Forschungsprojekt zur *"Trocknungsoptimierung mittels Simulation der Stoff- und Wärmeübertragung"* statt.

Ziel des Projektes ist die Erarbeitung einer computergestützten Simulation je einer Papiermaschine der teilnehmenden Firmen

- SCA Laakirchen (SC Papier für Offset und Tiefdruck)
- Hamburger Pitten (Liner)
- Mondi Frantschach (Sackpapier)
- Lenzing Papier (Plakatpapier, Kopierpapier)

, die auf Basis der physikalischen Vorgänge der Wärme- und Stoffübertragung die Papiertrocknung modelliert. Mit Hilfe der Simulationsmodelle sollen optimierte Fahrweisen entwickelt werden und somit Einsparpotentiale aufgezeigt werden. Des Weiteren ist eine Nutzung der Modelle durch Mitarbeiter der teilnehmenden Firmen angedacht, sodass Simulationen und Optimierungsarbeiten mit der Software in Eigenregie durchgeführt werden können.

Für die physikalische Modellierung ist es unumgänglich, den spezifischen Energiebedarf der Trocknung zu quantifizieren. Aufgrund von Bindungskräften des Wassers an den Faserstoff ergibt sich eine erhöhte Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit der Papierfeuchte. Die zusätzlich zur reinen Verdampfungsenergie des Wassers benötigte Energiemenge nennt sich Sorptionsenthalpie.

Ziel dieser Arbeit ist es, geeignete Methoden zu identifizieren, um die Sorptionsenthalpie für die Faserstoffe der teilnehmenden Firmen zu bestimmen und hinsichtlich ihrer Ergebnisse zu vergleichen.

2 Grundlagen der Papiertrocknung

Unter Trocknung versteht man allgemein das Separieren von Lösungsmitteln aus feuchten Feststoffen, Pasten, Emulsionen oder Lösungen durch Verdampfen oder Verdunsten [1]. In der Regel ist das Ziel des Trocknens die Herstellung des trockenen Gutes und nicht die Gewinnung des Lösungsmittels.

Prinzipiell lässt sich die Trocknung in vier verschiedene Arten unterteilen.

2.1 Trocknungsmethoden

- *Mechanische Trocknung*: Darunter versteht man die Entfernung von Feuchtigkeit unter Zuhilfenahme mechanischer Kräfte wie Druck-, Schwer- oder Zentrifugalkraft. Da das Ausbringen des Lösungsmittels ohne Überführung in den gasförmigen Zustand erfolgt ist es ein vergleichsweise energie günstiges Verfahren. Limitierender Faktor der mechanischen Trocknung ist meist ein nicht hinreichender Endtrockengehalt, weswegen oft als nächster Prozessschritt die thermische Trocknung folgt.
- *Thermische Trocknung*: Das Ausbringen der Feuchtigkeit basiert auf der Überführung in den dampfförmigen Zustand und dem darauffolgenden Abtransport des Dampfes. Die benötigte Energiemenge für die Aggregatzustandsänderung kann durch Wärmeleitung, Konvektion oder Strahlung bereitgestellt werden.
- Die *Chemische Trocknung* bedient sich eines stark hygroskopischen Trockenmittels oder einer chemischen Reaktion zur Abtrennung der Feuchtigkeit. Einsatzgebiet der chemischen Trocknung ist unter anderem das Trockenhalten von elektronischen Bauteilen mit Silikagel als Trockenmittel.
- Bei der *Gefriertrocknung* [2] wird das zu entfernende Lösungsmittel vom flüssigen in den festen Aggregatzustand überführt (Unterkühlung) und anschließend unter Vakuum durch Sublimation abgetrennt. Ein bekanntes Beispiel ist die Gefriertrocknung von Kaffee zu löslichem Pulver. Ebenfalls findet die Gefriertrocknung bei Medikamenten Verwendung, die gelöst in Wasser keine lange Haltbarkeit hätten.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll mit dem Begriff *Trocknung* die *thermische Trocknung* bezeichnet werden.

2.2 Thermische Trocknung

Wie in der Einführung erwähnt, beinhalten thermische Trocknungsverfahren die Überführung des Lösungsmittels in den gasförmigen Zustand unter Wärmezufuhr. Diese Aggregatzustandsänderung wird als *Verdunstung* bzw. *Verdampfung* bezeichnet. Die nachfolgende Unterscheidung dieser zwei Begriffe ist [3] entnommen:

- Von *Verdunstung* spricht man, wenn in dem an die Oberfläche der Flüssigkeit angrenzenden Raum der entstehende Dampf nicht allein vorhanden ist, sondern außer diesem noch ein anderes Gas.
- Von *Verdampfung* spricht man, wenn im angrenzenden Raum nur der entstehende Dampf vorhanden ist, d. h. wenn der Gesamtdruck gleich dem Dampfdruck ist.

Voraussetzung für eine Aggregatzustandsänderung ist die Bereitstellung der notwendigen Wärme am Ort der Verdampfung/Verdunstung. Hier lässt sich zwischen *Konvektionstrocknung*, *Strahlungstrocknung* und *Kontaktstrocknung* (*Wärmeleitung*) unterscheiden.

2.2.1 Wärmeleitung

Der folgende Abschnitt orientiert sich an [4] und gibt eine Einleitung in die Wärmeleitung bei ruhenden Stoffen.

Wärmeleitung ist als molekularer Wärmetransport in festen, flüssigen und gasförmigen Medien definiert. Die Ursache sind Temperaturdifferenzen, welche durch unterschiedliche kinetische Energien der Moleküle verursacht werden. Sobald in einem Stoff ein Temperaturgradient auftritt, kommt es zu Wärmeleitung.

Bei Aufrechterhalten eines konstanten Wärmestroms spricht man von stationärer Wärmeleitung, andernfalls von instationärer Wärmeleitung. Im Falle instationärer Wärmeleitung erwärmt sich ein Körper bzw. kühlt ab. Demnach sind die lokalen Temperaturen eine Funktion der Zeit.

Das *Gesetz von Fourier* beschreibt die *Wärmestromdichte* \dot{q} , die bei der stationären Wärmeleitung in einem Körper durch Temperaturdifferenzen entsteht:

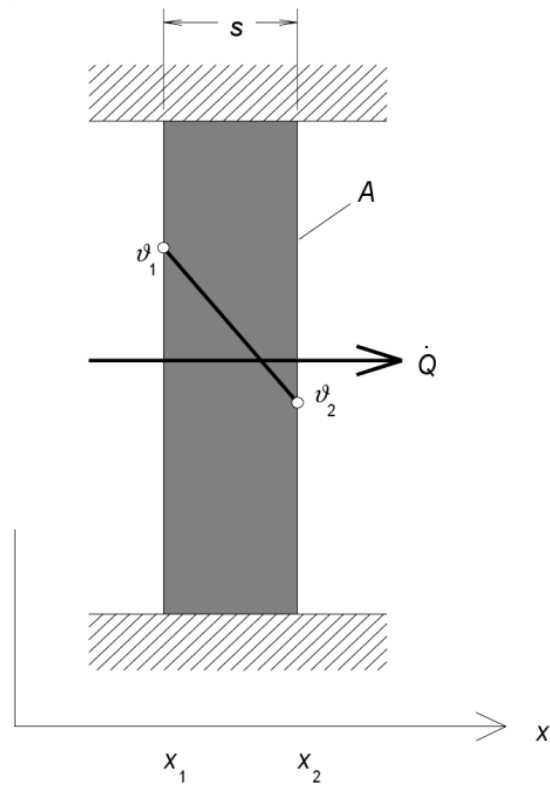


Abbildung 2.1: Wärmeleitung durch eine Wand [4].

$$\dot{q} = \lambda \nabla \vartheta \quad (2.1)$$

$$\dot{q} = -\lambda \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \quad (2.2)$$

- \dot{q} Wärmestromdichte [W/m²K]
 λ Wärmeleitfähigkeit [W/m]
 ϑ Temperatur [K]

Im Falle eines Körpers mit zwei parallelen Wandflächen vereinfacht sich Gleichung 2.2 zur eindimensionalen stationären Wärmeleitungsgleichung:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \quad (2.3)$$

Mit konstanten Wandtemperaturen ϑ_1 und ϑ_2 und der Austauschfläche A folgt durch Integration:

$$\int_{x_1}^{x_2} \dot{Q} dx = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} -\lambda A d\vartheta \quad (2.4)$$

$$\dot{Q} = -\frac{\lambda}{s} A (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (2.5)$$

Die Wärmeübergangszahl α ergibt sich damit bei der Wärmeleitung durch eine ebene Wand mit der Wandstärke s zu (dargestellt in Abbildung 2.1:

$$\alpha = \frac{\lambda}{s} \quad (2.6)$$

α	Wärmeübergangszahl [W/m ² K]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
s	Wandstärke [m]

2.2.2 Wärmeübertragung durch Konvektion

Als Konvektion bezeichnet man nach [5] den massegebundenen Transport von Impuls und Energie in strömenden Fluiden. Konvektion unterteilt sich in *erzwungene Konvektion* durch äußere Druckunterschiede, sowie *freie Konvektion*, welche aufgrund unterschiedlicher Fluidtemperaturen und dem damit verbundenen Dichtegradienten entsteht.

Streng genommen ist die Wärmeübertragung durch Konvektion ein Wärmeleitungsphänomen, da nach Nusselt [6] Wärme durch Konvektion ohne Mithilfe von Leitung nicht übertragen werden kann.

Die erzwungene Konvektion ist die am häufigsten verwendete Wärmeübergangsart in technischen Anwendungen. Zur Aufrechterhaltung der Strömung wird eine Druckdifferenz benötigt, die z. B. durch Ventilatoren (gasförmige Fluide) oder Pumpen (flüssige Fluide) aufgebracht werden kann.

Die Wärmestromdichte \dot{q} eines strömenden Fluids und seiner Umgebung (z. B. einer Wand) wird berechnet mit:

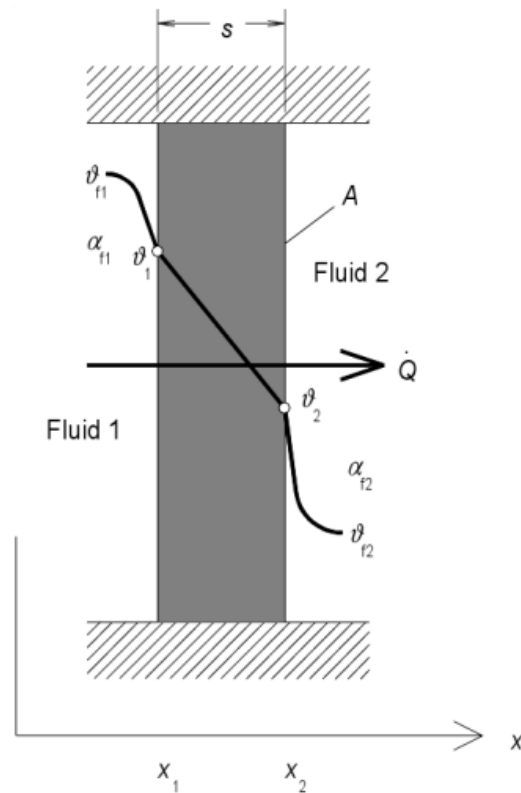


Abbildung 2.2: Konvektiver Wärmeübergang.

$$\dot{q} = -\alpha(\vartheta_{Fluid} - \vartheta_{Wand}) \quad (2.7)$$

Der in Gleichung 2.7 beschriebene konstante Wärmestrom \dot{Q} kann nur unter gleichbleibenden Wandtemperaturen aufrecht erhalten werden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Umströmung mit zwei Fluiden (Abbildung 2.2). Die übertragene Wärmemenge lässt sich bei Kenntnis der Fluidtemperaturen ϑ_{F1} und deren Wärmeübergangszahlen α_F berechnen:

$$\dot{Q} = \alpha_{F1} A (\vartheta_{\delta 1} - \vartheta_{F1}) \quad (2.8)$$

$$\dot{Q} = \alpha_W A (\vartheta_{F1} - \vartheta_{F2}) \quad (2.9)$$

$$\dot{Q} = \alpha_{F2} A (\vartheta_{F2} - \vartheta_{\delta 2}) \quad (2.10)$$

Mit Einführung der *Wärmedurchgangszahl* k [W/m²K]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_{F1}} + \frac{1}{\alpha_{FW}} + \frac{1}{\alpha_{F2}} \quad (2.11)$$

lässt sich der Wärmeübergang – unter Annahme gleichbleibender Strömungsbedingungen – von Fluid 1 auf Fluid 2 direkt berechnen:

$$\dot{Q} = k A (\vartheta_{F1} - \vartheta_{F2}) \quad (2.12)$$

2.2.3 Wärmeübertragung durch Strahlung

Wärmestrahlung ist in [7] definiert als nicht stoffgebundener Energietransport durch elektromagnetische Schwingungen (Wellen), der auch im Vakuum möglich ist. Thermische Strahlung findet zwischen allen Körperoberflächen statt und ist für das menschliche Auge weitgehend unsichtbar. Unter Zuhilfenahme von Detektoren (Thermografie) ist es jedoch möglich langwellige Wärmestrahlung sichtbar zu machen.

Der zwischen zwei Körpern auftretende Strahlungswärmestrom lässt sich mit dem Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetz berechnen, die Wärmestromdichte ergibt sich zu:

$$\dot{q} = \sigma \epsilon (\vartheta_1^4 - \vartheta_2^4) \quad (2.13)$$

- \dot{q} Wärmestromdichte [W/m²]
- ϵ Emissionsgrad [-]
- σ Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$) J/K

Im Unterschied zu den in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen Wärmeübertragungsmechanismen geht die Temperatur beim Stefan-Boltzmann Gesetz in der vierten Potenz ein. Daraus resultiert ein nicht linearer Zusammenhang zwischen den Temperaturen und der Wärmestromdichte. In der Praxis ist die Strahlungswärme daher nur bei hohen Temperaturdifferenzen zu berücksichtigen. Der Emissionsgrad eines Körpers ist materialabhängig und liegt zwischen 0 (perfekter Spiegel) und 1 (idealer schwarzer Körper).

2.3 Die Phasen der Papiertrocknung

Abschnitt 2.3 orientiert sich an [3], [8], [9] und [10].

Ein Trocknungsvorgang lässt sich mit Hilfe von *Trocknungsverlaufkurven* darstellen. In diesen Kurven wird die *Trocknungsgeschwindigkeit* $\dot{g} = dm/dt$ – i. e. die Massenabnahme pro Zeiteinheit – über der Feuchte z dargestellt.

Die Papierfeuchte z [g/g] ist definiert als:

$$z = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Trockensubstanz}} + m_{\text{Wasser}}} \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.3 ist ein idealisierter Trocknungsverlauf dargestellt. Voraussetzung für die idealisierte Betrachtung sind konstante Trocknungsbedingungen über den kompletten Betrachtungszeitraum. Dies wird annäherungsweise erreicht, wenn man während des Trocknungsvorgangs die Temperatur, die Geschwindigkeit und die Feuchtigkeit der umgebenden Luft nicht ändert, sowie die zugeführte Menge an Frischluft groß gegenüber der abgegebenen Gutsfeuchte ist. In Realität variieren die Konditionen während des Prozesses, wie in Abbildung 2.4 beispielhaft an einem Temperaturverlauf in einer Reihe von Trockenzyklindern ersichtlich ist.

Der Trocknungsverlauf lässt sich in vier charakteristische Phasen gliedern, die *Aufwärmphase*, sowie den *ersten*, *zweiten* und *dritten Trocknungsabschnitt*.

2.3.1 Aufwärmphase

Die *Aufwärmphase* ist meist kurz bezogen auf den kompletten Trocknungsprozess, hier wird das Gut auf die Arbeitstemperatur erwärmt und geringfügig Feuchte verdunstet. In diesem Bereich steigt die Trocknungsgeschwindigkeit stark an und geht in eine Phase mit konstanter Trocknungsrate über, den ersten Trocknungsabschnitt.

2.3.2 Erster Trocknungsabschnitt

Die konstante Verdunstung ist auf eine vollkommene Feuchtigkeitsbedeckung der Oberfläche zurückzuführen, d. h. die Feststoffmasse hat keinen Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit, da die Feuchtigkeit so schnell an die Oberfläche gelangt, dass sich der obenliegende Wasserfilm ständig erneuert. Der erste Trocknungsabschnitt endet, sobald

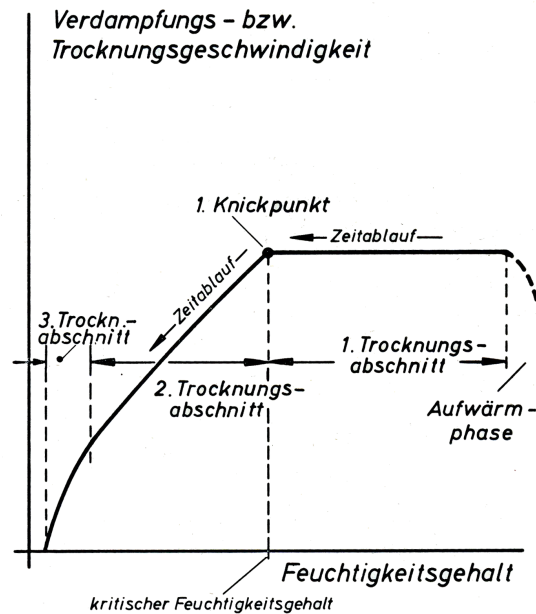


Abbildung 2.3: Charakteristischer Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit über dem Feuchtegehalt [9].

die Saugkraft der Kapillaren weniger Feuchtigkeitsmenge aus dem Inneren zuliefert, als an der Oberfläche unter den momentanen Luftbedingungen verdunstet.

Die Verdunstung im ersten Trocknungsabschnitt lässt bei vollständig benetzter Oberfläche und Annahme konstanter Temperaturen über der Dicke berechnen:

$$\dot{g} = \frac{\beta}{R_d \cdot T} \cdot (p_{d,O} - p_{d,L}) \quad (2.15)$$

\dot{g}	Trocknungsgeschwindigkeit [kg/s]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
R_d	Gaskonstante Wasserdampf [J/kgK]
T	Temperatur der Papieroberfläche [K]
$p_{d,O}$	Dampfdruck an der Papieroberfläche (entspricht Sättigungsdruck) [Pa]
$p_{d,L}$	Dampfdruck in der Luft [Pa]

Die treibende Kraft der Trocknung ist demnach die Druckdifferenz zwischen dem Dampfdruck an der Papieroberfläche und dem Dampfdruck der Feuchtigkeit in der Luft. Der Dampfdruck Papieroberfläche entspricht dem Sättigungsdampfdruck. Dieser Druck wächst

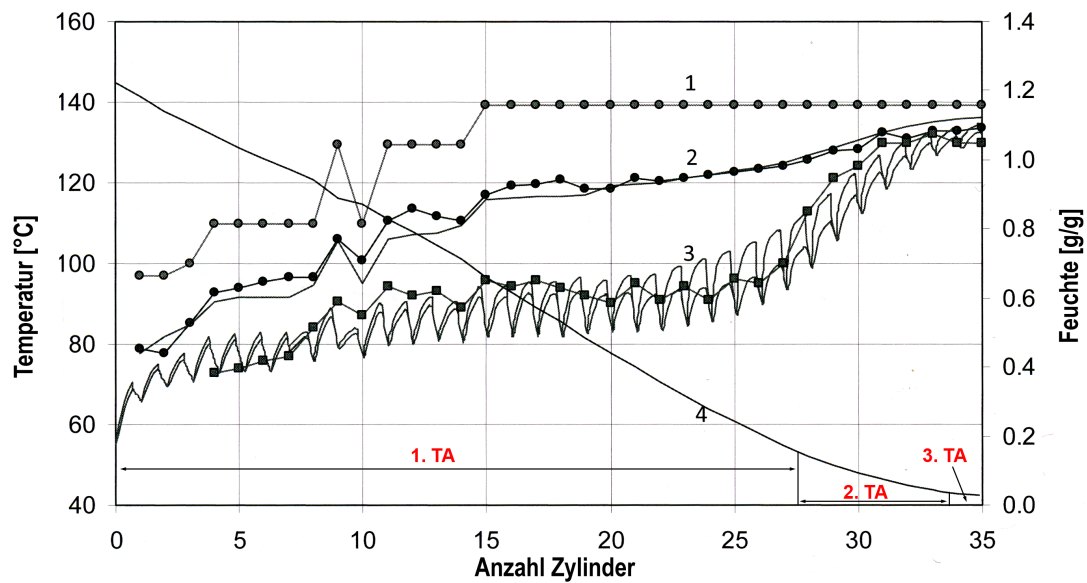


Abbildung 2.4: Temperatur und Feuchteverlauf in einer Reihe von Trockenzylindern, adaptiert von [8]. Die drei Trocknungsabschnitte (TA) sind ersichtlich. 1 = Dampftemperatur im Zylinder, 2 = Zylinderoberflächentemperatur (gemessen und simuliert), 3 = Blatttemperatur (gemessen und simuliert), 4 = Blattfeuchte. Gemessene Punkte sind als gefüllter Marker dargestellt, simulierte Werte als Linien.

exponentiell mit steigender Papiertemperatur und überwiegt den Temperaturterm im Nenner von Gleichung 2.15. Folglich steigt die Trocknungsrate mit erhöhter Temperatur an.

2.3.3 Zweiter Trocknungsabschnitt

Der Beginn des *zweiten Trocknungsabschnitts* ist durch einen Knick in der Trocknungsverlaufskurve gekennzeichnet. Aus dem Papiervolumen kann nicht mehr genügend Feuchtigkeit an die Oberfläche transportiert werden und die Trocknungsgeschwindigkeit beginnt abzunehmen. Grund hierfür ist, dass die Verdunstung im Volumen des Papiers stattfindet und nicht mehr an der Oberfläche. Der entstehende Dampf muss nun erst durch bereits trockenere Schichten diffundieren, womit die Trocknungsrate verringert wird.

Die Berechnung der Trocknungsgeschwindigkeit \dot{g} im zweiten Trocknungsabschnitt ist abhängig davon, wie weit der Trocknungsspiegel s in das Gutsinnere vorgedrungen ist und somit von der Länge der Diffusionswege:

Mit den Gleichungen [3]

$$\dot{g} = \frac{\beta}{R_d T} \cdot (p_{d,O} - p_{d,L}) \quad (2.16)$$

$$\dot{g} = \frac{1}{R_d T} \frac{D}{\mu s} \cdot (p_d^S - p_{d,O}) \quad (2.17)$$

folgt durch Elimination des Dampfdruckes $p_{d,O}$ an der Oberfläche:

$$\dot{g} = \frac{1}{R_d \cdot T} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{\mu s}{D}} \cdot (p_d^S - p_{d,O}) \quad (2.18)$$

\dot{g}	Trocknungsgeschwindigkeit [kg/s]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
R_d	Gaskonstante Wasserdampf [J/kgK]
T	Papiertemperatur [K]
$p_{d,O}$	Dampfdruck an der Papieroberfläche [Pa]
$p_{d,L}$	Dampfdruck in der Luft [Pa]
p_d^S	Dampfdruck bei Sättigung [Pa]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
s	Lage des Trockenspiegels [m]
μ	Diffusionswiderstandsfaktor [-]

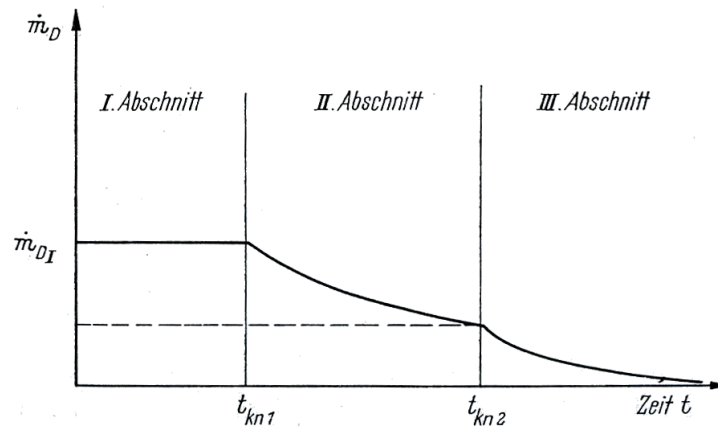


Abbildung 2.5: Trocknungsverlauf eines hygroskopischen Gutes über der Zeit [3].

Die Berechnungen der Trocknungsgeschwindigkeiten im ersten und zweiten Trocknungsabschnitt basieren beide auf der Dampfdruckdifferenz als treibende Kraft. Im Gegensatz zu Gleichung 2.15 nimmt jedoch die *Diffusion* (über *Diffusionskoeffizient* und *Diffusionswiderstandsfaktor*) und die Lage des Trocknungsspiegels s erheblichen Einfluss. Je weiter der Trocknungsspiegel ins Innere der Papierbahn wandert, desto geringer wird die Trocknungsgeschwindigkeit. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Beweglichkeit von Teilchen – je höher diese Beweglichkeit ist, i. e. je höher D ist, desto größer wird die Trocknungsgeschwindigkeit. Der Diffusionswiderstand ist ein materialspezifischer dimensionsloser Kennwert und gibt an, um welchen Faktor die Papierbahn dichter gegenüber Wasserdampf ist, als eine gleich dicke Luftschicht.

2.3.4 Dritter Trocknungsabschnitt

Hygroskopische kapillarporöse Güter weisen gegenüber nicht hygroskopischen Gütern einen zweiten Knickpunkt auf, der den Übergang zum *dritten Trocknungsabschnitt* kennzeichnet. Der Knickpunkt tritt auf, sobald im gesamten Papier die maximale hygroskopische Feuchtigkeit (i. e. Feuchte bei $\phi = 1$) erreicht. Aufgrund der Hygroskopizität und der damit verbundenen immer stärker werdenden Absenkung des Dampfdruckes an der Verdunstungsfläche sinkt die Trocknungsgeschwindigkeit im weiteren Trocknungsverlauf asymptotisch auf den Wert Null. Die Feuchte in diesem Punkt entspricht der Gleichgewichtsfeuchte, eine vollkommene Trocknung wäre theoretisch bei absolut trockener Umgebungsluft möglich. In Abbildung 2.5 ist ein typischer Trocknungsverlauf eines hygroskopischen Gutes über der Zeit dargestellt.

In Abschnitt 3.1 werden die Ursachen der Absenkung des Dampfdruckes bei hygroskopischen Gütern im Detail erläutert.

3 Sorptionsenthalpie

3.1 Bindung der Flüssigkeit

3.1.1 Veränderung des Dampfdrucks durch äußere Kräfte

Über einer Flüssigkeit, die sich mit ihrem eigenen Dampf im Gleichgewicht befindet, liegt ein von der Temperatur abhängiger Dampfdruck an. Dieser Dampfdruck nennt sich *Sättigungsdampfdruck* p_d^S .

Solange der Feuchtegehalt in Trocknungsgütern sehr hoch ist, gibt es keine Unterschiede zu einer reinen Flüssigkeit und der Dampfdruck entspricht praktisch dem Sättigungsdampfdruck. Sinkt die Feuchtigkeit im Rahmen des Trocknungsprozesses weiter ab, kann der Dampfdruck jedoch wesentlich niedriger sein. Grund für diese Absenkung sind Kräfte, die eine Bindung der flüssigen Phase an die Trockensubstanz erzeugen. Als Beispiel hierfür können u. a. Kapillarkräfte genannt werden. Der Dampfdruck über Flüssigkeiten ist demnach von Kräften die auf die Flüssigkeit wirken abhängig.

Ziel des folgenden Abschnittes ist es herzuleiten, wie sich eine Änderung der äußeren Kräfte auf das Wasser in hygroskopischen Gütern – i. e. eine Änderung des Druckes p_W unter dem die Feuchtigkeit steht – auf den Dampfdruck p_D auswirkt. Die Herleitung bedient sich der Bedingung, dass die *freien Enthalpien* bzw. *Gibb'schen Energien* G_D (Dampfphase) und G_W (Wasser) einander gleich sind:

$$G_D = G_W \tag{3.1}$$

Durch Einsetzen der Definition der freien Enthalpie ($G = H + TS$) bzw. der Enthalpie ($H = U + PV$) folgt:

$$H_D - T_D S_D = H_W - T_W S_W \tag{3.2}$$

$$U_D + P_D V_D - T_D S_D = U_W + P_W V_W - T_W S_W \tag{3.3}$$

Da im Gleichgewichtszustand auch die Änderungen der freien Enthalpien ident sein müssen, lässt sich Gleichung 3.3 auch differenziell ansetzen:

$$\begin{aligned} du_D + P_D dv_D + v_D dp_D - T_D ds_D - s_D dT_D = \\ du_W + P_W dv_W + v_W dp_W - T_W ds_W - s_W dT_W \end{aligned} \quad (3.4)$$

mit $du = Tds - pdv$ folgt:

$$\begin{aligned} T_D ds_D - P_D dv_D + P_D dv_D + v_D dP_D - T_D ds_D - s_D dT_D = \\ T_W ds_W - P_W dv_W + P_W dv_W + v_W dP_W - T_W ds_W - s_W dT_W \end{aligned} \quad (3.5)$$

Unter Annahme isothermer Bedingungen ergibt sich somit die Gleichgewichtsbedingung:

$$v_D dp_D = v_W dp_W \quad (3.6)$$

Geht man davon aus, dass der Wasserdampf dem universellen Gasgesetz ($pv = RT$) genügt, lässt sich für das spezifische Volumen der Gasphase schreiben:

$$v_D = \frac{R_D T}{P_D} \quad (3.7)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.6 folgt:

$$\frac{R_D T}{P_D} dp_D = v_W dp_W \quad (3.8)$$

mit $\frac{dP_D}{P_D} = d \ln dp_D$ ergibt sich schlussendlich:

$$d \ln P_D = \frac{v_W dp_W}{R_D T} \quad (3.9)$$

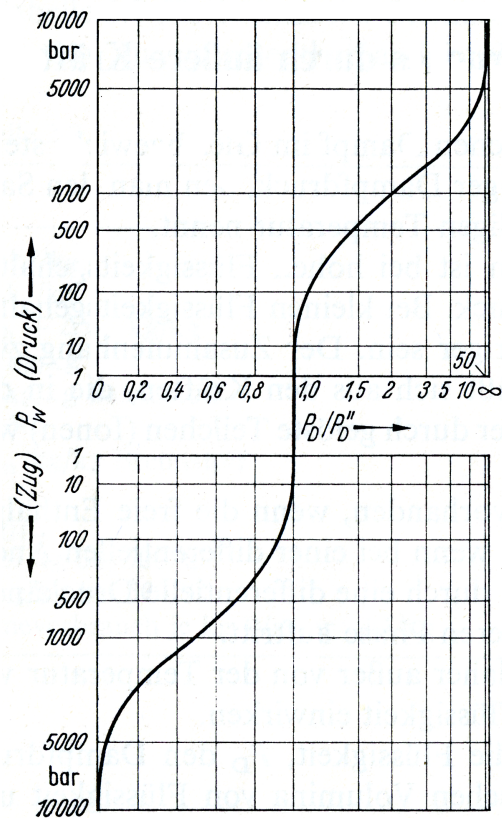


Abbildung 3.1: Veränderung des Dampfdrucks p_D unter Einwirkung äußerer Kräfte [3].
 p_D'' entspricht p_D^S .

Durch Integration von 3.9 lässt sich das Verhältnis zwischen Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck p_D/p_D^S ermitteln:

$$\int_{P_D^S}^{P_D} d \ln P_D = \int_0^{P_W} \frac{v_W}{R_D T} dP_W \quad (3.10)$$

$$\ln P_D - \ln P_D^S = \frac{v_W}{R_D T} P_W \quad (3.11)$$

$$\ln \frac{P_D}{P_D^S} = \frac{v_W}{R_D T} P_W \quad (3.12)$$

$$\frac{P_D}{P_D^S} = e^{\frac{v_W P_W}{R_D T}} \quad (3.13)$$

Nach Gleichung 3.13 fällt der Dampfdruck exponentiell mit steigenden äußeren Kräften p_W und sinkender Blatttemperatur. In Abbildung 3.1 ist dieser Verlauf bei einer kon-

Radius der Kapillare	Zug
m	bar
10^{-6}	1.5
10^{-7}	15
10^{-8}	150
10^{-9}	1500
10^{-10}	15000

Tabelle 3.1: Zugkräfte in Kapillaren.

stanten Temperatur dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Dampfdruck bei Zugkräften (u. a. Kapillarkräfte) von rund 10 bar zu sinken beginnt und ab ca. 10000 bar gegen den Wert Null strebt.

3.1.2 Verhalten in Kapillaren

Das Vorhandensein von Kapillaren erzeugt äußere Kräfte, die – wie im vorigen Abschnitt rechnerisch gezeigt – eine Dampfdruckabsenkung bedingen. Je kleiner die Poren (bzw. die *Kapillarradien* r) sind, desto höher ist die Verminderung des Dampfdruckes. Die dafür verantwortliche *äußere Kraft* P_W ist neben dem Kapillarradius von der *Oberflächenspannung* σ und dem *Benetzungswinkel* ϕ abhängig und lässt sich wie folgt berechnen:

$$P_W = \pm \frac{2\sigma}{r} \cos \phi \quad (3.14)$$

In Tabelle 3.1 sind die resultierenden Zugkräfte für verschiedene Kapillarradien bei einem Benetzungswinkel von $\phi = 90^\circ$ angegeben. Diese Zugkräfte entsprechen der theoretisch aufzubringenden Kraft, um eine Kapillare mechanisch zu entwässern. Beispielsweise bewirkt ein Kapillarradius von $2 \cdot 10^{-6}$ mm einen kapillaren Zug von 750 bar und führt auf ein Dampfdruckverhältnis p_D/p_D^S von 0,6. zurück, d. h. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit über 60 % kondensiert in dieser Kapillare bereits Feuchtigkeit [11]. In Realität ist eine Entfeuchtung von Kapillaren bei hohen äußeren Kräften nur über thermische Trocknung möglich, da die notwendigen Kräfte mechanisch nicht aufgebracht werden können. Die kapillare Dampfdruckabsenkung bedeutet bei der thermischen Trocknung, dass nach Gleichung 2.15 eine Dampfdruckreduktion um 40 % bei einer Luftfeuchtigkeit von über 60 % keine Verdampfung mehr möglich ist und somit die Trocknungsgeschwindigkeit auf Null sinkt.

3.2 Adsorption

Als *Adsorption* wird allgemein das exotherme Anlagern von Atomen, Ionen oder Molekülen aus einer Gas- bzw. Flüssigphase bezeichnet. Es lässt sich zwischen *physikalischer Adsorption* oder *Physisorption* und *chemischer Adsorption* oder *Chemisorption* unterscheiden. Der Umkehrvorgang, i. e. das Ablösen von angelagerten Molekülen, wird *Desorption* genannt und verläuft endotherm.

Physikalische Adsorption entsteht durch die Wirkung von Kräften zwischen der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) und den sich anlagernden Molekülen (Adsorptiv). Diese Wechselwirkungen ähneln Van-Der-Waals-Kräften. Als Beispiel für die physikalische Adsorption kann die Bindung von Wassermolekülen an die Papierstruktur genannt werden. Wie in Abschnitt 3.1 erklärt, führen diese Bindungskräfte zu einer Dampfdruckabsenkung der angelagerten Wassermoleküle.

Bei einigen Stoffen wird die Adsorption von chemischen Reaktionen begleitet. Jener Teil der Adsorption, welcher eine chemische Veränderung des Adsorbats (Festkörper und die angelagerten Moleküle) und/oder des Adsorbens verursacht, wird als *chemische Adsorption* bezeichnet.

Die Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Interaktion ist schwierig [12] – es gibt keine scharfe Trennung. Im Allgemeinen beinhaltet die chemische Adsorption eine höhere Bindungsenergie (40 - 400 kJ/mol [13]), dies kann jedoch nicht als Unterscheidungsmerkmal verwendet werden. Öfters tritt Chemisorption als Vorstufe für Physisorption auf. Im Gegensatz zur physikalischen Adsorption ist die Chemisorption in den meisten Fällen irreversibel.

Des Weiteren existieren auch Mischformen. Als Beispiel hierfür kann die Wasserstoffbrückenbindung genannt werden, welche eine sehr hohe Bindungsenergie aufweist.

Die in Kapitel 3.1 beschriebene Bindung der Feuchtigkeit an die Trockensubstanz, welche eine Dampfdruckabsenkung bewirkt, lässt sich unter dem Sammelbegriff Adsorption zusammenfassen, denn es ist fast nie möglich, die Dampfdruckabsenkungen spezifischen Bindungsphänomenen zuzuordnen.

3.2.1 Ein- und Mehrschichtadsorption

Als Einschichtadsorption wird jener Teil bezeichnet, in dem sich auf der Festkörperoberfläche eine einlagige Schicht von Adsorptmolekülen bildet. Als Beispiel hierfür lässt sich die Chemisorption von Sauerstoff auf Aktivkohle nennen, die im Bereich der Einschichtadsorption bereits Sättigung zeigt und auch bei maximaler Beladung keine weite-

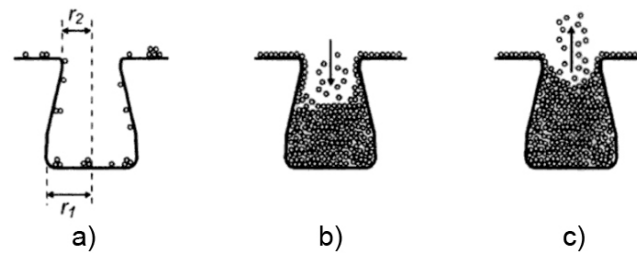


Abbildung 3.2: a) zeigt die Adsorption von Molekülen an einer Kapillarwand, in b) erfolgt Kapillarkondensation. Der Desorptionsvorgang c) zeigt einen geringeren Krümmungsradius, wodurch der Dampfdruck an der Grenzfläche abgesenkt wird.

ren Schichten benötigt. Im Falle der Wasserdampfadsorption an Zellstofffasern übersteigt die maximal adsorbierbare Masse eindeutig die Anzahl der monomolekularen Schicht, wodurch weitere Schichten von Nöten sind. In diesem Fall spricht man von *Mehrschichtadsorption*.

3.2.2 Kapillarkondensation

Während der Adsorptionsphase verläuft bei einigen Stoffen parallel zur Mehrschichtadsorption ein Kondensationsprozess. Dieses Phänomen, welches bei kapillarporösen Stoffen (u. a. Papier) auftritt, nennt sich *Kapillarkondensation* und beschreibt die Kondensation von Molekülen aus der Gasphase an der Grenzfläche einer bereits mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare. Die Kapillarkondensation tritt bei einer gewissen Porengröße, den sogenannten Mesoporen auf, die einen Durchmesser von 2-50 nm aufweisen. Ein Grund ist die konkave Krümmung der Grenzfläche, die eine Dampfdruckabsenkung zur Folge hat. Die Dampfdruckabsenkung kann durch die Gleichung von THOMSON-KELVIN quantifiziert werden:

$$\ln \frac{p_D}{p_D^*} = \frac{2\sigma_{gl}}{R_W T \rho r} \quad (3.15)$$

p_D	Sättigungsdampfdruck abgesenkt durch Krümmung [Pa]
p_D^*	normaler Sättigungsdampfdruck [Pa]
T	Temperatur [K]
σ_{gl}	Grenzflächenspannung Gas-Flüssigphase [N/m]
R_d	Gaskonstante Wasserdampf [J/kgK]
ρ	Wasserdichte [kg/m ³]
r	Radius der Kapillare [m]

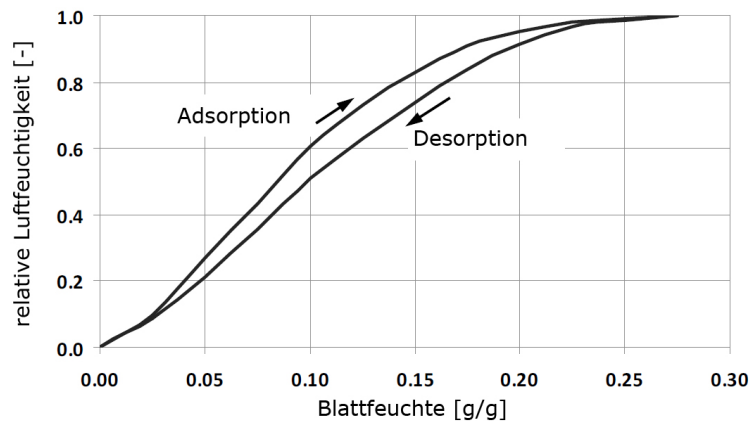


Abbildung 3.3: Isotherme mit Adsorptions- und Desorptionsast. In einem gewissen Feuchtebereich zeigt die Desorption höhere Beladungen. Dieses Phänomen wird Hysterese genannt und entsteht durch die Kapillarkondensation.

Abbildung 3.2 zeigt eine Pore, deren Öffnungsradius kleiner ist als der Bodenradius. Zu Beginn (a) zeigt sich eine einlagige Belegung der Oberfläche bis es mit steigendem Partialdruck zur Ansammlung von Kondensat in der Kapillare kommt, die Dampfdruckabsenkung nimmt aufgrund des ansteigenden Flüssigkeitsspiegels und des damit abnehmenden Porenradius nach Gleichung 3.15 zu und erreicht an der engsten Stelle ein Maximum. Bei einer anschließenden Desorption (c) ist nun ein niedrigerer Partialdruck in der Gasphase notwendig, um die Moleküle wieder aus der Kapillare zu desorbieren (Flaschenhalseffekt). Zusätzlich ergibt sich bei der Desorption ein kleinerer Krümmungsradius bei gleicher Befüllung der Kapillare, wodurch sich der Dampfdruck zusätzlich absenkt.

3.3 Sorptionsisothermen

Die Adsorption lässt sich mit Hilfe von Sorptionsisothermen darstellen, welche experimentell ermittelt werden können. Bei jeder relativen Luftfeuchtigkeit stellt sich unter isothermen Bedingungen in einem abgeschlossenen Raum Gleichgewicht zwischen der Gutsfeuchte und der feuchten Luft ein. Bei dieser Gleichgewichtsfeuchte stellt sich ein thermodynamischer Stabilitätszustand ein, bei dem sich im Mittel ebenso viele Moleküle in das Gut hinein, wie umgekehrt heraus bewegen [11]. Der Dampfdruck in der Substanz entspricht in diesem Zustand dem Partialdruck der umgebenden Luft.

Sorptionsisothermen erhält man experimentell durch Variieren der Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur und Messung der jeweiligen Gleichgewichtsfeuchte. Wird so eine Messung bei hoher Luftfeuchtigkeit begonnen und dann schrittweise reduziert, spricht

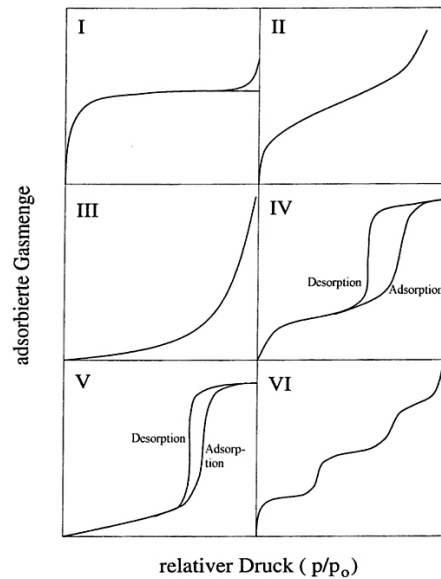


Abbildung 3.4: Die IUPAC unterscheidet sechs Haupttypen von Sorptionsisothermen [14]. Papier und Zellstoffisothermen entsprechen prinzipiell Typ II.

man korrekterweise von *Desorptionsisothermen*.

In Abbildung 3.3 wird ein typischer Adsorptions- bzw. Desorptionsverlauf gezeigt. Bei niedrigen Dampfdrücken und damit geringer relativer Luftfeuchtigkeit verläuft die Isotherme konkav zur Ordinate. In diesem Bereich findet die Besetzung der *monomolekularen Schicht* statt. Sobald die komplette Oberfläche mit Wassermolekülen belegt ist, geht der konkave Verlauf in einen linearen Teil über, der die Adsorption weiterer Moleküle außerhalb der monomolekularen Schicht beschreibt. Dieser Abschnitt nennt sich *Mehrschichtenadsorption* und wird überlagert von der Kapillarkondensation, welche sich durch die Hysterese zeigt. Ab dem *hygroskopischen Punkt* bei einer relativen Luftfeuchtigkeit $\phi = 1$ wirken keine Bindungskräfte mehr, das vorliegende Wasser ist ungebunden und wird als *freie Feuchte* bezeichnet.

3.3.1 Klassifikation von Sorptionsisothermen

Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) unterscheidet sechs verschiedene Isothermentypen (dargestellt in Abbildung 3.3.1), die Einschicht- oder Mehrschichtadsorption bzw. auch Kapillarkondensation zeigen. Welchem Typ ein Stoffsystem angehört ist großteils abhängig von der Natur des Adsorbenten.

- *Typ I-Isothermen* finden Verwendung bei mikroporösen Substanzen mit relativ klei-

ner äußerer Oberfläche (z. B. Aktivkohle). Ab einem gewissen Druck sind die Mikroporen gefüllt und auf der Oberfläche hat sich eine Monolage gebildet, eine weitere Erhöhung bringt keine weitere Adsorption. Typ I-Isothermen lassen sich mit Hilfe der Langmuir Gleichung darstellen.

- *Typ II-Isothermen* bestehen im ersten Abschnitt aus Einschichtadsorption und gehen dann in einen linearen Teil (Mehrschichtadsorption) über. Charakteristisch für Typ II-Isothermen ist die S-Form. Die mathematische Beschreibung ist mittels der BET Gleichung möglich.
- *Typ III-Isothermen* zeigen keine eindeutige Monolage und gleichen im oberen Druckbereich Typ II-Isothermen, eine mathematische Darstellung ist durch Freundlich Gleichung möglich.
- *Typ IV-Isothermen* entsprechen prinzipiell Typ II, jedoch ist durch das Vorhandensein von Poren und der daraus folgenden Kapillarkondensation eine ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption zu erkennen.
- *Typ V-Isothermen* entsprechen Typ III-Isothermen bei porösen Materialien. Wiederum ist eine deutliche Hysterese zu erkennen.
- *Typ VI-Isothermen* zeigen eine schrittweise verlaufende Mehrschichtadsorption.

Papierisothermen lassen sich grundsätzlich als Typ IV Isothermen einordnen.

3.4 Modellfunktionen für Sorptionsisothermen

Im Nachfolgenden werden einige Modelle für Sorptionsisothermen vorgestellt. Neben der Unterscheidung zwischen empirischen und physikalischen Ansätzen, ergeben sich auch Unterschiede in der Modellvorstellung bzw. dem Gültigkeitsbereich.

3.4.1 Isotherme von Langmuir

Ein simples Modell für die physikalische Adsorption entwickelte IRVING LANGMUIR [15], wonach auf Oberflächen eine einlagige Schicht mit adsorbierten Molekülen möglich ist. Das Verhältnis zwischen belegten Plätzen n und den nicht belegten Plätzen $n_{max} - n$ wird der relativen Luftfeuchtigkeit $\phi = \frac{p_D}{p_D^S}$ proportional gesetzt:

$$\frac{n}{n_{max} - n} = c\phi \quad (3.16)$$

In Gleichung 3.16 entspricht c dem sogenannten *Adsorptionskoeffizienten*. Da die Anzahl der adsorbierten Moleküle der im Gut aufgenommenen Feuchtigkeit z proportional ist, lässt sich die Gleichung auch schreiben als (z_{max} entspricht der Feuchtigkeit bei vollbesetzter Monoschicht):

$$\frac{z}{z_{max} - z} = c\phi \quad (3.17)$$

Umgeformt nach der Feuchtigkeit z ergibt sich somit:

$$z = z_{max} \frac{c\phi}{1 + c\phi} \quad (3.18)$$

Für die Modellierung von Zellstoffisothermen ist das Modell von Langmuir nur bedingt geeignet, da die adsorbierte Flüssigkeitsmenge bei höheren Luftfeuchtigkeiten größer ist, als die maximale Feuchte z_{max} , welche mit einer monomolekularen Schicht erzielt werden kann. Modelliert werden können somit nur Bereiche mit sehr niedriger relativer Luftfeuchtigkeit.

3.4.2 Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller

BRUNAUER, EMMETT und TELLER haben in [16] eine Theorie vorgestellt, welche Adsorption von Gas Molekülen auf Festkörpern erklärt. Das Konzept basiert auf einer Erweiterung des Einschicht-Modells von Langmuir (siehe Gleichung 3.16) um weitere Lagen.

Dem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Innerhalb einer Schicht treten keine Wechselwirkungen auf.
- Der Mehrschichtenadsorption liegen Van-der-Waals Kräfte zugrunde.
- Es gibt keine Limitierung der Schichtenzahl, i. e. es können unendlich viele Schichten adsorbiert werden.
- Die Adsorptionswärme ist der Menge an adsorbiertem Material proportional.

Die daraus resultierende Gleichung lautet:

$$\frac{1}{m(\phi - 1)} = \frac{c - 1}{m_M c} \phi + \frac{1}{m_M c} \quad (3.19)$$

ϕ	relative Luftfeuchtigkeit [-]
m	Adsorbierte Gasmenge [g]
m_M	Masse der monomolekularen Schicht [g]
c	BET-Konstante

Eine erweiterte Form der BET Gleichung beschreibt KAST in [17]. Durch einen zusätzlichen Parameter kann auch die Kapillarkondensation dargestellt werden.

3.4.3 Isotherme von Heikkilä und Soininen

PALTAKARI [18] evaluierte mehrere empirische Ansätze zur Darstellung von Sorptionsisothermen von Faserstoffen. Die Modellfunktionen von SOININEN [19] (Gleichung 3.20) und HEIKKILÄ [20] (Gleichung 3.21) eigneten sich am besten für die Darstellung der verwendeten Stoffe (Holzstoff PGW bzw. Kiefersulfat).

$$\phi = 1 - e^{-(A+B\vartheta)z^{C+D\vartheta}} \quad (3.20)$$

$$\phi = 1 - e^{-(Az^B + C\vartheta z^D)} \quad (3.21)$$

ϕ	relative Luftfeuchtigkeit [-]
ϑ	Temperatur [°C]
z	Blattfeuchte [g/g]
A,B,C,D	Konstanten

Beide Ansätze liefern – je nach Wahl der Konstanten – den typischen S-förmigen Verlauf von Typ II Isothermen und sind somit optimiert für die Verwendung von Faserstoffen. Die Modelle berücksichtigen die Kapillarkondensation nicht und können demnach nur jeweils den Adsorptions- oder Desorptionsast darstellen- PALTAKARI ermittelte Desorptionsisothermen, da diese für die Trocknung von Bedeutung sind.

Die Koeffizienten A und B geben bei HEIKKILÄ jeweils die prinzipielle Form der Isothermen vor, wohingegen C und D den Grad der Temperaturabhängigkeit, i. e. die Verschiebung bei unterschiedlichen Temperaturen, festlegen.

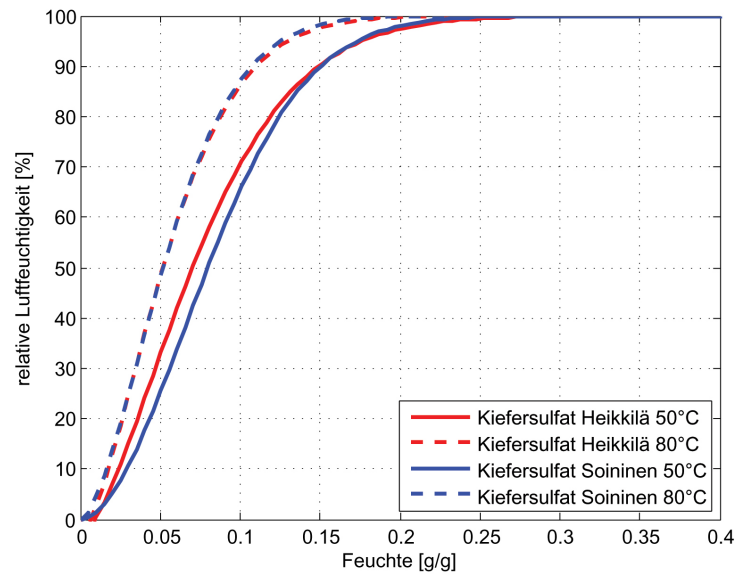


Abbildung 3.5: Sorptionsisothermen nach Heikkilä bzw. Soininen von einem Kiefersulfat Zellstoff. Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].

Da die natürliche Exponentialfunktion bei großen negativen Exponenten gegen den Wert Null strebt, ergibt sich ab einer gewissen Feuchtigkeit z im Probeblatt eine relative Luftfeuchtigkeit $\phi = 1$.

In den Abbildungen 3.5 und 3.6 sind Auswertungen der Gleichungen von Heikkilä und Soininen für zwei Zellstoffproben (Kiefersulfat und PGW) dargestellt. Die Beispiele sind aus [18] mit den angegebenen Konstanten nachgezeichnet. Es ist ersichtlich, dass der Ansatz nach Heikkilä bei 50 °C zu einem steilen Anstieg tendiert und im Falle der Kiefersulfatprobe die Abszisse nicht im Ursprung schneidet.

3.4.4 Isotherme von Guggenheim, Anderson und de Boer

Das Modell von GUGGENHEIM, ANDERSON und DE BOER (GAB) wird meist dazu verwendet, Sorptionsisothermen von Lebensmitteln darzustellen. Beispiele sind in [21], [22] und [23] zu finden.

$$z = 1 - \frac{z_M C k \phi}{(1 - k\phi)(1 - k\phi + Ck\phi)} \quad (3.22)$$

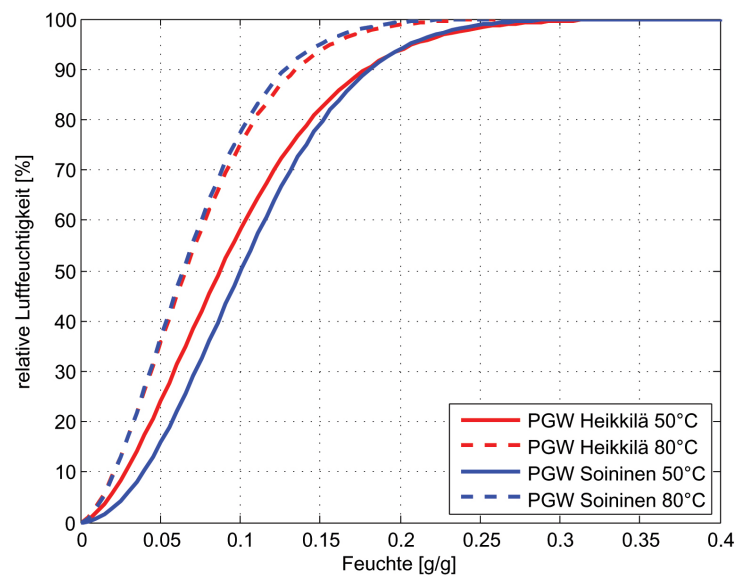


Abbildung 3.6: Sorptionsisothermen nach Heikkilä bzw. Soininen von Holzstoff (PGW). Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].

ϕ	relative Luftfeuchtigkeit [-]
z	Blattfeuchte [g/g]
z_M	Blattfeuchte Monolayer [g/g]
k	Faktor, berücksichtigt Moleküleigenschaften der Mehrschichtadsorption
C	GAB Konstante

Das GAB-Modell basiert, ähnlich der BET-Gleichung, auf physikalischem Hintergrund, deckt jedoch bei Lebensmitteln einen größeren Bereich des Isothermenverlaufs ab. Nach [24] lässt sich damit der Bereich zwischen 10-90 % adäquat darstellen.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen vielen Lebensmitteln und Zellstoff testete RHIM [25] die Anwendbarkeit des GAB-Modells auf experimentell gewonnene Isothermen-Datenpunkte von Papierproben. Wie in Abbildung 3.7 ersichtlich, werden die Datenpunkte der Versuchspapiere durch das Modell gut abgedeckt. Es lässt den Schluss zu, dass die GAB Gleichung auch für Zellstoffprodukte angewandt werden kann.

3.5 Berechnung der Sorptionsenthalpie

Die in den vorigen Abschnitten angeführten Bindungsmechanismen der Flüssigkeit an die Fasern führen nach [3] zu einer Verminderung der molekularen Bewegungsmöglichkeit.

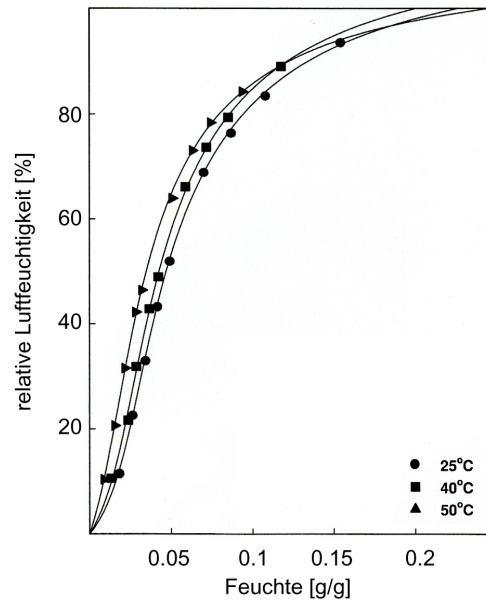


Abbildung 3.7: Sorptionsisotherme von Kraft Papier nach GAB. Adaptiert von [25].

Flüssigkeiten erfahren im Zuge der Bindung einen Energieverlust, der sich in Form von abgegebener Wärme bemerkbar macht. Bei der adsorptiven oder kapillaren Bindung von Wasser an die Faser spricht man korrekterweise von *Benetzungswärme*. Die Bindung von gasförmigen Molekülen wird als *Sorptionswärme* bezeichnet. Alle Bindungsphänomene von Wassermolekülen an Faserstoffe und die daraus entstehenden Wärmen werden im Rahmen dieser Arbeit unter dem Sammelbegriff *Sorptionsenthalpie* zusammengefasst.

Da jede Bindung von Wasser an die Faser zu Zugspannungen führt und dies mit einer Dampfdruckabsenkung einhergeht, lässt sich aus der Höhe der Dampfdruckabsenkung die Sorptionsenthalpie ableiten.

Durch Logarithmieren von Gleichung 3.13 erhält man

$$\ln \frac{P_D}{P_D^S} = \frac{v_{WP} p_W}{R_D T} \quad (3.23)$$

Aus der Ableitung nach der reziproken Temperatur unter Annahme, dass $v_{WP} p_W$ temperaturunabhängig ist (i. e. der Flüssigkeitsgehalt z konstant ist) folgt

$$\left[\frac{d \ln \frac{P_D}{P_D^S}}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} = - \frac{v_W p_W}{R_D} \quad (3.24)$$

Der Term $p_W v_W$ lässt sich als Volumsänderungsarbeit zur Überwindung der äußeren Kräfte p_W erklären und entspricht der Sorptionsenthalpie h_S :

$$h_S = v_W p_W = -R_D \left[\frac{d \ln \frac{P_D}{P_D^S}}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} = -R_D \left[\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} \quad (3.25)$$

$$h_S = f\left(\phi, \frac{1}{T}\right)_{z=const} \quad (3.26)$$

Die Sorptionsenthalpie ist demnach eine Funktion der reziproken Temperatur und der Luftfeuchtigkeit bei konstanter Blattfeuchte. Zur Bestimmung ist es daher von Nöten, diese Parameter zu bestimmen. Realisieren lässt sich dies durch die Aufnahme von Desorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen und Finden eines geeigneten Modellansatzes. Im vorigen Abschnitt wurden einige dieser Ansätze vorgestellt.

Modellfunktionen, die eine Temperaturabhängigkeit beinhalten (Heikkilä, Soininen) erlauben eine direkte Berechnung der Sorptionsenthalpie durch analytische Ableitung der Funktion $\ln(\phi(T, z))$ nach $\frac{1}{T}$ und Einsetzen in 3.25.

Sollte keine Temperaturabhängigkeit gegeben sein (BET, GAB, Langmuir) lässt sich der Term $d \ln \frac{P_D}{P_D^S} / d \frac{1}{T}$ mittels graphischer Differentiation bestimmen, indem man die natürlichen Logarithmen von P_D/P_D^S bei verschiedenen Blattfeuchten über der reziproken absoluten Temperatur aufträgt und die Steigungen der entstehenden Geradenstücke (*Isothermen*) abliest. Abbildung 3.8 zeigt die Anwendung dieser Methode. Im linken Diagramm ist die graphische Differentiation für zwei verschiedene Stoffe dargestellt. Die Geraden weisen konstante Steigungen auf, wodurch die Sorptionsenthalpie für diese Stoffe als temperaturunabhängig erachtet werden kann.

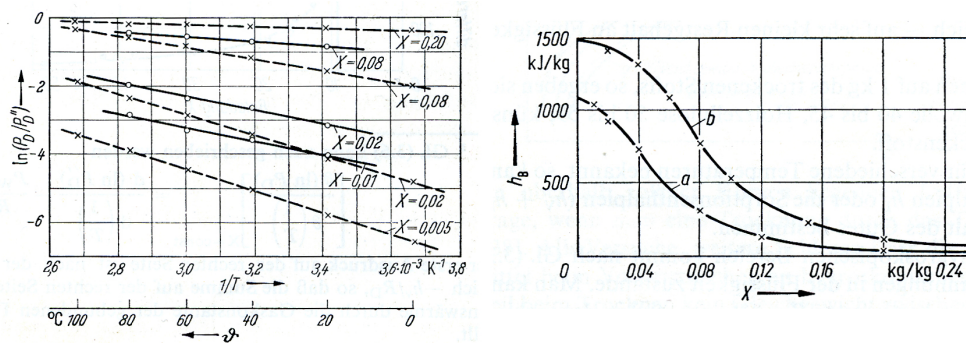


Abbildung 3.8: Graphische Differentiation (links) und daraus berechnete Sorptionenthalpien (rechts) von zwei verschiedenen Stoffsystemen (a) (Datenpunkte mit o markiert) und (b). X entspricht der Blattfeuchte z . Je steiler die Geraden sind, desto höher ist die Sorptionenthalpie. Durch die konstanten Steigungen in den Geraden ist die Sorptionenthalpie temperaturunabhängig. Modifiziert übernommen von [26].

4 Methoden zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie

4.1 Einleitung

Im Rahmen des Forschungsprojekts zur *Trocknungsoptimierung mittels Simulation der Stoff- und Wärmeübertragung* ist es erforderlich, den genauen Energiebedarf der Trockenpartie zu berechnen. Eine Voraussetzung dafür ist die Kenntnis über den exakten Wert der spezifischen Verdampfungsenthalpie der jeweils eingesetzten Faserstoffe. Um für die Optimierung etwaige Energieverluste durch Übertrocknung zu quantifizieren ist es ebenso notwendig, den Verlauf der Verdampfungsenthalpie – i. e. die Erhöhung durch die Sorptionsenthalpie – über der Blattfeuchte zu ermitteln.

Da am Institut für Papier- und Zellstofftechnik der TU Graz ein Klimaschrank mit einstellbarer Temperatur und Luftfeuchtigkeit vorhanden ist, bot es sich an, die Sorptionsenthalpieverläufe über Sorptionsisothermen auszurechnen. Als Modellansätze wurden ein empirischer (Heikkilä) und ein physikalischer Ansatz (BET) gewählt.

Zur Überprüfung der Methoden zur indirekten Bestimmung über Modellfunktionen war es erforderlich, eine kalorimetrische Messung durchzuführen. Für die relevanten Zellstoffe wurde mit einem Reaktionskalorimeter die integrale Sorptionsenthalpie ermittelt. Für die Darstellung des differentiellen Verlaufs wurde mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie in Kombination mit der Thermogravimetrie eine Methode entwickelt, die differentielle Sorptionsenthalpie zu messen.

Neben Faserstoffen sind Füllstoffe ein weiterer Bestandteil der Stoffzusammensetzung. Es war daher notwendig, die Sorptionsenthalpie von Füllstoffen zu evaluieren. Die Messung von CaCO_3 wurde mit dem Reaktionskalorimeter durchgeführt.

4.2 Ableitung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen

4.2.1 Aufnahme der Desorptionsisothermen im Klimaschrank

Aus den verschiedenen Zellstoffsorten werden nach *ISO 5289/2* am Rapid-Köthen Blattbildner 170 g/m² Laborblätter hergestellt. Als Grund für die relativ hohe Grammaturn ist die erhöhte Wiegegenauigkeit und dadurch eine Reduktion des relativen Fehlers anzuführen.

Anschließend werden die gebildeten Blätter nass mit Hilfe einer hydraulischen Presse zwischen zwei Filzen unter 120 bar ausgepresst, der Trockengehalt steigt dabei von 20 % auf rund 50 %. Ohne mechanische Vorentwässerung wäre bei der nachfolgenden Trocknung keine Dimensionsstabilität gegeben, i. e. die Blätter würden unkontrolliert schrumpfen und sich zusammenziehen. Des Weiteren wäre das Handling aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit bei 20 % Trockengehalt problematisch.

Anschließend erfolgt die Trocknung im *Klimaschrank MKF240* der Fa. Binder unter definierten Bedingungen (frei einstellbare Luftfeuchtigkeit und Temperatur). Für jedes Probeblatt wird versucht, zumindest fünf Messpunkte für die relative Luftfeuchtigkeit bei jeweils vier Temperaturen anzufahren. Hierfür wird bei höchst möglicher Feuchtigkeit (rund 90 %) begonnen und schrittweise reduziert. Bei jeder Messeinstellung sollte zumindest drei Stunden gewartet werden, um das Gleichgewicht zwischen ein- und austretenden Wassermolekülen und damit Massenkonzanz zu erreichen. Die Massenaufnahme erfolgt ohne Herausnahme aus dem Klimaschrank und somit ohne Verfälschung durch nicht kontrollierbare Bedingungen im Äußeren. Im oberen Teil des Klimaschranks wurde eine Durchführung gebohrt, durch welche ein dünnes Stahlseil ins Innere führt, das am einen Ende an einer Unterflurwaage befestigt wird und am anderen eine Befestigungsvorrichtung für das Papierblatt enthält. Während des Messvorgangs wird die Luftzufuhr (i. e. das Gebläse) abgeschaltet, um die Schwingungen der Probe am Seil zu reduzieren.

Nachdem der Datenpunkt mit der niedrigsten Luftfeuchtigkeit gemessen wurde, folgt die vollständige Trocknung in einem Trockenschrank bei 105 °C. Mit Hilfe der Trockenmasse lässt sich nun die Blattfeuchte z berechnen:

$$z(\phi, T) = \frac{m}{m_0} - 1 \quad (4.1)$$

z	Blattfeuchte [g/g]
ϕ	relative Luftfeuchtigkeit [-]
T	Temperatur [°C]
m	Gewogene Masse im Klimaschrank [g]
m_0	Trockenmasse [g]

4.2.2 Berechnen der Sorptionsenthalpie aus Modellgleichungen

Berechnung über Heikkilä/Soininen Ansatz

Die Ansätze von Heikkilä und Soininen liefern eine Funktion $\phi(z, T)$. Die relative Luftfeuchtigkeit wird Abhängigkeit der Temperatur über der Blattfeuchte ausgegeben. Durch die Temperaturabhängigkeit lässt sich die Sorptionsenthalpie analytisch berechnen. Im Folgenden wird die Ermittlung am Beispiel der Modellgleichung von Heikkilä beschrieben. Wie in Abschnitt 3.5 hergeleitet, lautet die prinzipielle Gleichung zur Berechnung der Sorptionsenthalpie wie folgt:

$$h_S = v_W p_W = -R_D \left[\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T}} \right]_{z=const} \quad (4.2)$$

Damit folgt durch Einsetzen der Modellgleichung von Heikkilä 3.21 in Gleichung 4.2 und Ableitung nach $1/T$ [18]:

$$h_s = -R_D \frac{1 - \phi(\vartheta, z)}{\phi(\vartheta, z)} C z^D T^2 \quad (4.3)$$

ϕ	gefittete Ansatzfunktion $\phi(\vartheta, z)$ von Heikkilä [-]
T	Temperatur [K]
ϑ	Temperatur [°C]
R_D	Gaskonstante Wasserdampf [kJ/kgK]
z	Blattfeuchte [g/g]
C, D	Konstanten

Die Bestimmung der Sorptionsenthalpie nach dem Ansatz von Soininen würde analog verlaufen.

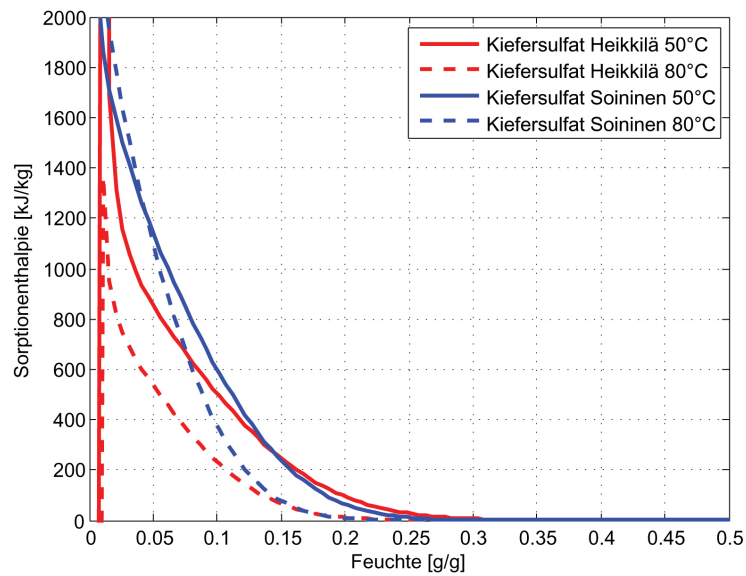


Abbildung 4.1: Sorptionenthalpie nach Heikkilä bzw. Soininen von einem Kiefersulfat Zellstoff. Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].

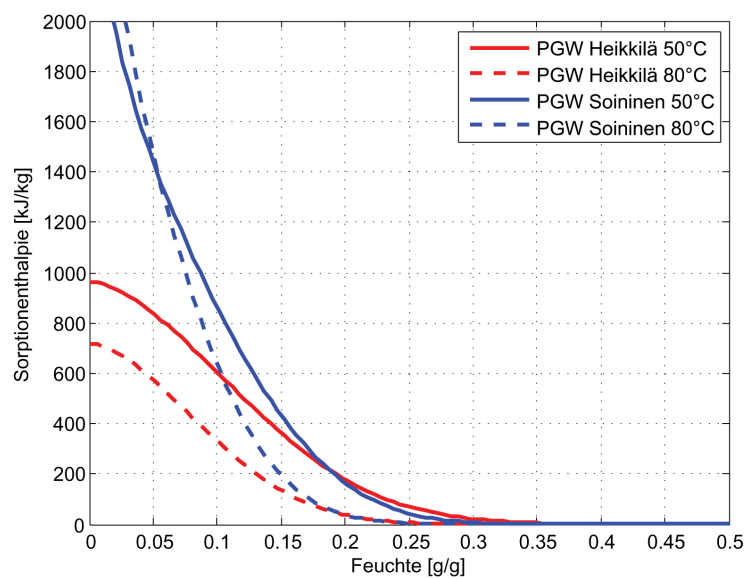


Abbildung 4.2: Sorptionenthalpie nach Heikkilä bzw. Soininen von Holzstoff (PGW). Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].

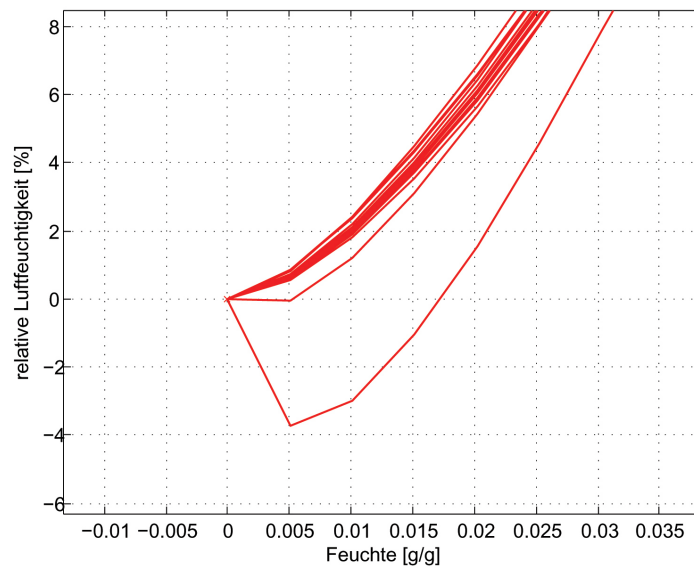


Abbildung 4.3: Darstellung eines typischen Modellierungsproblems. Schnittpunkt einer Isothermen Kurve mit der Abszisse vor dem Nullpunkt, obwohl die Konstanten die geringste quadratische Abweichung aufweisen.

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 wird die Sorptionsenthalpie der in Abschnitt 3.4.3 (Abbildung 3.5, 3.6) gezeigten Sorptionsisothermen dargestellt. Da die Berechnung der Sorptionsenthalpie in hohem Maße von der Steigung der Isothermen abhängt, ergeben sich innerhalb der gleichen Proben zwischen den zwei Modellen starke Abweichungen. Sobald der Verlauf der Isotherme ins Negative geht (physikalisch nicht möglich), ergeben sich auch negative Werte für die Sorptionsenthalpie, der Verlauf nach Heikkilä der Kiefersulfatprobe ist daher ab einer Feuchte von 0.03 g/g nicht korrekt. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Bestimmung der Koeffizienten für die Modelle von essentieller Bedeutung für die daraus abgeleitete Sorptionsenthalpie ist. Als geeignete Möglichkeit, die Konstanten zu fitten, stellte sich ein Matlab Skript heraus, das auf Basis einer mehrfachen Schleifenfunktion automatisch eine Vielzahl von Startwerten – bis zu 100.000 – für die Konstanten A,B,C und D variiert und jeweils die quadratische Abweichung berechnet. Die Notwendigkeit der großen Startwertvariation ergab sich aus einer ausgeprägten Startwertabhängigkeit. Im Anschluss folgt eine Sortierung nach den kleinsten Quadraten.

Die Matlab Routine ist so ausgelegt, dass die abschließende Auswahl der Koeffizienten dem Anwender obliegt, da die geringste Abweichung oftmals zu unbefriedigenden Ergebnissen führt (siehe Abbildung 4.3). Häufig ist der Schnittpunkt der Kurven mit der Abszisse nicht im Nullpunkt, sondern bereits bei einer Feuchte von 0.01 bis 0.05 g/g. Es ist also erforderlich, mehrere Kurven darzustellen und dann per Hand die geeignete

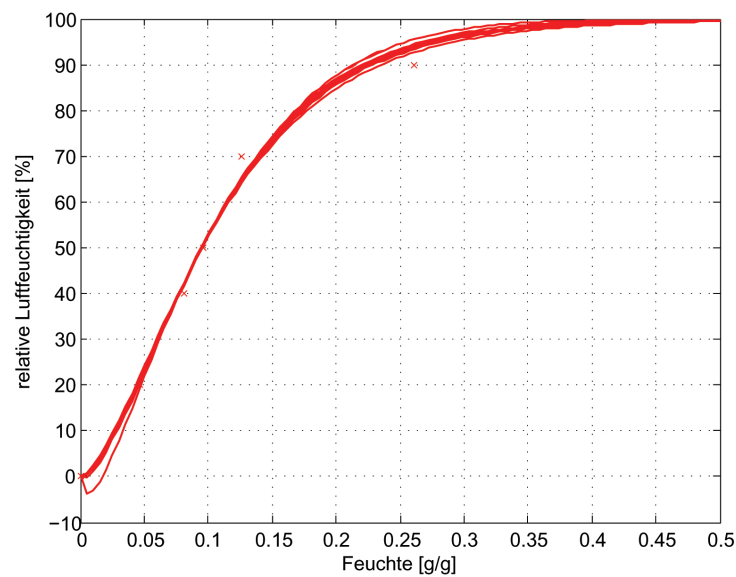


Abbildung 4.4: Matlab Skript plottet 15 Isothermen Kurven mit der kleinen quadratischen Abweichung. Physikalisch nicht mögliche Ergebnisse, i. e. Schnitt mit der Abszisse vor dem Nullpunkt, können per Hand aussortiert werden.

Variante zu wählen, um physikalisch nicht korrekte Fits auszusortieren. In Abbildung 4.4 wird ein Beispiel gezeigt, in dem 15 Kurven mit der geringsten Abweichung geplottet sind und zur Auswahl stehen. Wäre die Anzahl zu gering, i. e. würden sich nur physikalische nicht plausible Lösungen ergeben, ist es möglich, beliebig weitere Kurven auszugeben.

Abbildung 4.5 zeigt den Fit der Sorptionsisothermen einer Stoffprobe von Hamburger AL1 (Beschreibung der Stoffproben siehe Abschnitt 5.1 inklusive der aufgenommenen Messpunkte). Bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % modelliert der Ansatz von Heikkilä den Verlauf mit einer hinreichenden Genauigkeit. Darüberhinaus würde sich ein flacherer Verlauf ergeben – der letzte Messpunkt wird nicht mehr getroffen.

Berechnung über BET Ansatz

Entgegen dem empirischen Heikkilä Ansatz beruht die BET Gleichung auf physikalischen Modellvorstellungen. In der Publikation von Brunauer, Emmett und Teller [16] wird die exakte Ermittlung der Koeffizienten beschrieben, die auf einer Linearisierung der Gleichung und dem sogenannten BET-Plot basieren. Ein Fit ist daher nicht notwendig.

Für den BET-Plot wird über der relativen Luftfeuchtigkeit ϕ der Term $\frac{1}{m} \frac{\phi}{1-\phi}$ aufgetragen – m entspricht der Masse des Papierblatts. Sollte der Verlauf der aufgenommenen

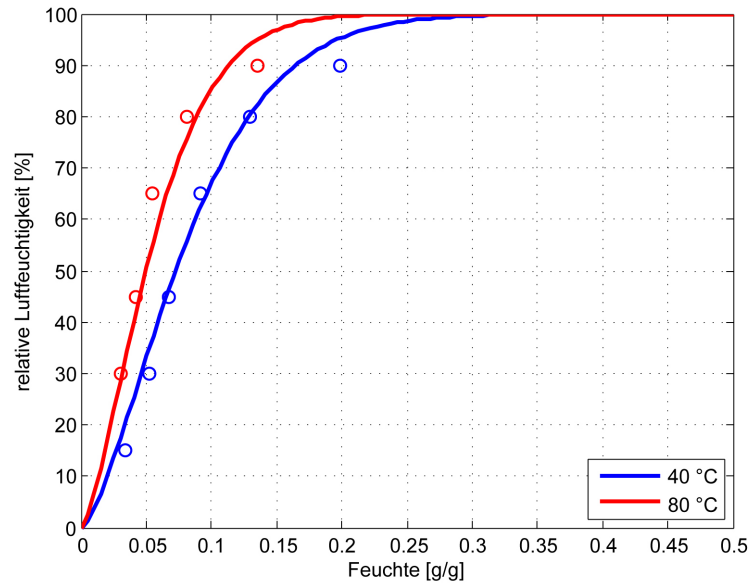


Abbildung 4.5: Modellierung der Sorptionsisothermen der Stoffprobe Hamburger AL1 bei 40 °C und 80 °C mit dem Ansatz nach Heikkilä. Bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit zeigt sich, dass das Modell den flacheren Verlauf nicht darstellen kann.

Isothermen-Punkte der BET-Gleichung genügen, lassen sich die Werte im Bereich 5-35 % relative Luftfeuchtigkeit als Gerade darstellen, aus der man die Hilfsparameter A und I auslesen kann. Die Steigung dieser Geraden entspricht A , aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate erhält man I . Ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode zeigt Abbildung 4.6.

Die BET-Konstanten m_M und c aus Gleichung 3.19 lassen sich nun wie folgt berechnen:

$$m_m = \frac{1}{A + I} \quad (4.4)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (4.5)$$

Da die BET-Gleichung keine Temperaturabhängigkeit beinhaltet, ist es erforderlich, für Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen unabhängige BET-Koeffizienten zu ermitteln. Des Weiteren erfolgt die Berechnung der Sorptionsenthalpie nicht mittels analytischer Ableitung wie im Falle des Heikkilä Ansatzes, sondern unter Verwendung der graphischen Differentiation (beschrieben in Abschnitt 3.5). Da eine händische Berechnung erheblichen zeitlichen Aufwand bedeutet, wurde hierfür wiederum ein Matlab Skript erstellt, welches die Berechnung automatisiert.

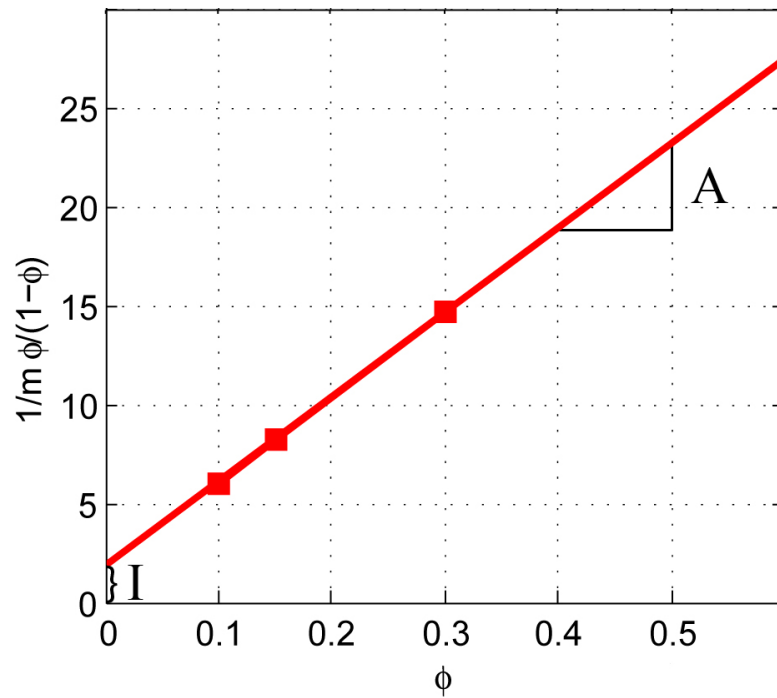


Abbildung 4.6: Mit diesem BET-Plot lassen sich die Hilfsparameter A (Steigung der Geraden) und I (Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate) ablesen. Die Grafik wurde anhand der Messdaten der Stoffprobe Lenzing P2 bei 80 °C erstellt.

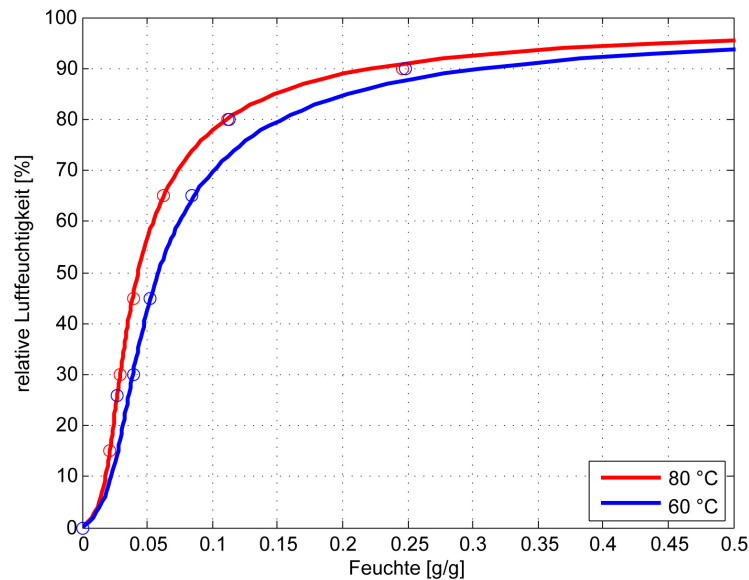


Abbildung 4.7: Sorptionsisothermen bei 60°C und 80°C der Stoffprobe Lenzing P2, gezeichnet mit Hilfe des BET-Modells.

Für eine Vielzahl von Blattfeuchten z wird die relative Luftfeuchtigkeit ϕ berechnet und hieraus graphisch die Steigung ausgelesen. Abbildung 4.8 zeigt die Kurvenschar (i. e. lineare Verbindung von jeweils drei Temperaturen), aus denen die Steigung, die dem Term $\frac{d \ln \phi}{d \frac{1}{T}}$ entspricht, für die jeweilige Blattfeuchte ausgemessen wird. Mit dieser Methode erhält man für drei Temperaturen zwei Steigungen, genau genommen entspricht die Sorptionsenthalpie deswegen immer einem Mittelwert zwischen den zwei Temperaturen, aus denen die Steigungen ermittelt wurden.

In Abbildung 4.7 sind die ausgewerteten Sorptionsisothermen der Stoffprobe Lenzing P2 dargestellt. Bis zu einem Bereich von 75 % relativer Luftfeuchtigkeit werden die Datenpunkte gut modelliert, bei höheren Feuchten verläuft die BET-Isotherme jedoch zu flach. Die abgeleitete Sorptionsenthalpie dieser Isotherme ist im Kapitel Ergebnisse in Abbildung 5.1 zu finden.

Berechnung über GAB-Ansatz

Die Bestimmung der Koeffizienten für das GAB-Modell verläuft ähnlich wie der BET-Isothermen. Auch die Berechnung der Sorptionsenthalpie kann aufgrund fehlender Temperaturabhängigkeit nur mittels graphischer Differentiation erfolgen. Im praktischen Teil der Arbeit findet der GAB-Ansatz keine Verwendung, deswegen wird auf eine genauere Erläuterung verzichtet.

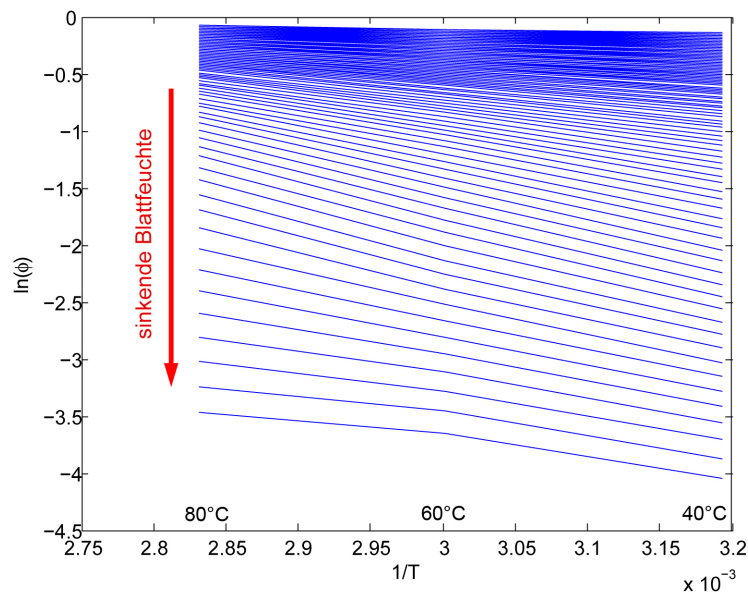


Abbildung 4.8: Zur Berechnung der Sorptionenthalpie ist es notwendig, die Steigung des natürlichen Logarithmus der relativen Luftfeuchtigkeit über der reziproken Temperatur bei einer Vielzahl von Blattfeuchten zu ermitteln. Jede Kurve wird durch eine definierte Blattfeuchte z berechnet.

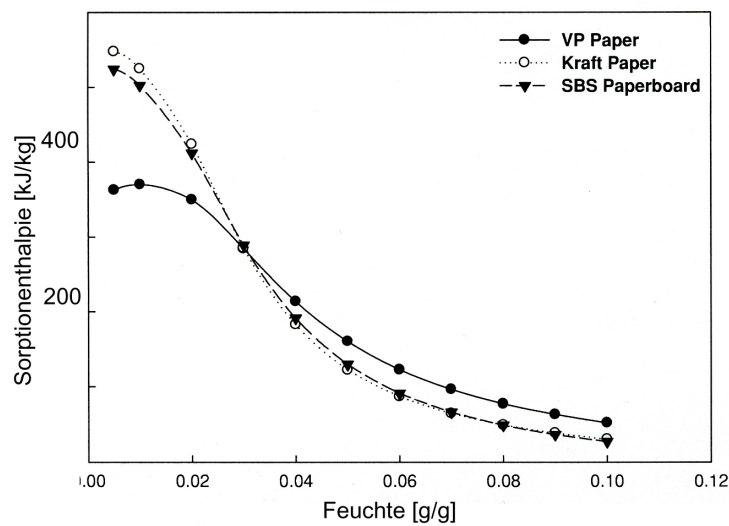


Abbildung 4.9: Sorptionenthalpie von diversen Verpackungspapieren nach GAB. Adaptiert von [25].

[25] hat aus den in Abbildung 3.7 gezeigten Isothermen die Sorptionsenthalpie berechnet (Abbildung 4.9. Die Kurven zeigen den typischen exponentiellen Anstieg mit sinkender Blattfeuchte). Entgegen der Theorie konnte Rhim keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Generell liegen die Werte (ca. 400 kJ/kg bei 0.02 g/g Blattfeuchte) erheblich tiefer als bei der Ermittlung mit Hilfe der empirischen Ansätze nach Heikkilä bzw. Soininen (1000-2000 kJ/kg bei 0.02 g/g Blattfeuchte).

4.3 Reaktionskalorimeter CPA202

Neben der Ableitung der Sorptionsenthalpie aus Sorptionsisothermen wird in der Literatur auch noch eine direkte Bestimmung mit Hilfe eines Reaktionskalorimeters beschrieben. VARGA et al. [27] testeten mehrere Arten von Viskosefasern auf ihre integrale Benetzungswärme (Sorptionswärme). Die integrale Sorptionswärme entspricht der Integration der differentiellen Sorptionsenthalpieverläufe nach der Blattfeuchte.

Prinzipiell basiert die Messung darauf, dass die durch die Bindung der Flüssigkeit zusätzlich aufzubringende Trocknungsenergie reversibel ist. Wenn eine trockene Zellstoffprobe mit Flüssigkeit in Kontakt kommt, werden Wassermoleküle an dieser adsorbiert. Durch diese Adsorption wird Wärme frei, welche im Reaktionskalorimeter aufgezeichnet wird. Bezogen auf die Probenmasse entspricht die frei gewordene Wärme der integralen Sorptionsenthalpie.

Die Methode erlaubt eine gute Kontrolle von mathematisch berechneten Werten. Als Nachteil zu nennen ist jedoch die fehlende Möglichkeit, den Verlauf der Sorptionsenthalpie über der Blattfeuchte darzustellen. Des Weiteren muss eine Probe zumindest einmal getrocknet werden, frische Zellstoffe lassen sich somit nicht untersuchen.

Für diverse bei 80 °C getrocknete Viskosesorten wurden in [27] Werte zwischen 80 und 95 kJ/kg gemessen. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur auf 105 °C führt zu einer Absenkung der Sorptionsenthalpie von ca. 10 kJ/kg. Als Erklärung wird das Kollabieren von Poren genannt, die sich irreversibel verschließen (Verhornung).

Für die Versuche im Rahmen des praktischen Teils dieser Arbeit wurde das *Reaktionskalorimeter CPA202* der Fa. Chemisens in Lund/Schweden verwendet.

4.3.1 Messprinzip des Reaktionskalorimeters

In Abbildung 4.10 ist der prinzipielle Aufbau des Reaktionskalorimeters dargestellt. In der Mitte befindet sich eine Reaktionskammer, die mit Wasser befüllt ist und durch einen

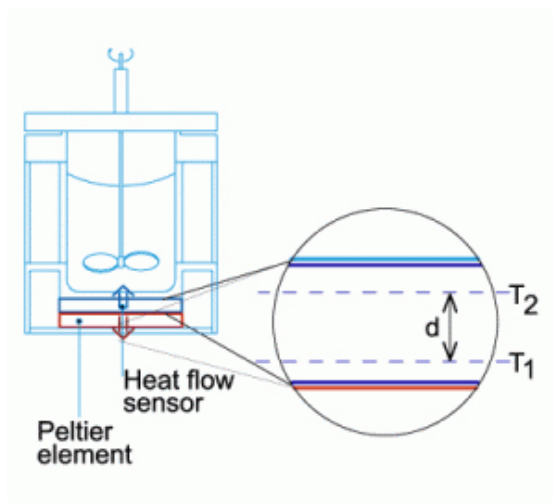


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters CPA 202.

Rührer durchmischt wird. Außen befindet sich ein Mantel, der zur Isolierung dient. Zwischen dem Reaktorboden und einem Peltier-Element befindet sich der Wärmeflussensor. Das Peltier-Element fungiert als Wärmepumpe zu Thermostatierung zwischen Reaktor und umgebendem Fluid. Peltier-Elemente sind sehr platzsparend, erlauben den Transport von Wärme bei sehr geringen Temperaturdifferenzen und eignen sich daher sehr gut für Reaktionskalorimeter. Der einzige Zweck ist, die Temperatur im Reaktionsraum konstant zu halten, i. e. die Zu- bzw. Abfuhr von Wärme. Auf das Messprinzip ergibt sich kein Einfluss.

Je nach Art der Reaktion misst der Wärmeflussensor den Wärmefluss durch die Grundplatte in die, oder aus der Reaktionskammer. Der Ausgabewert des CPA202 ist Leistung (Watt). Der Wärmefluss durch die Grundplatte lässt sich mit der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Gleichung 2.3 unter Kenntnis der Geometrie und der Materialkonstanten berechnen.

4.3.2 Messablauf

Der nasse Zellstoff wird gefiltert und ausgepresst um den Großteil des freien Wassers zu entfernen. Danach wird das Fasermaterial in kleine Stücke zerrupft und für 14 Stunden bei 85 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Um sicherzustellen, dass die Probe keine Feuchtigkeit mehr enthält, wird ein kleiner Teil für eine weitere Stunde bei 105 °C im Trockenschrank belassen und beobachtet, ob noch eine Masseänderung auftritt.

Neben der Probentrocknung ist es ebenfalls erforderlich, etwaige Feuchtigkeit im Probehälter zu eliminieren. Dafür wird dieser vor der Beladung mit dem Faserstoff für 30

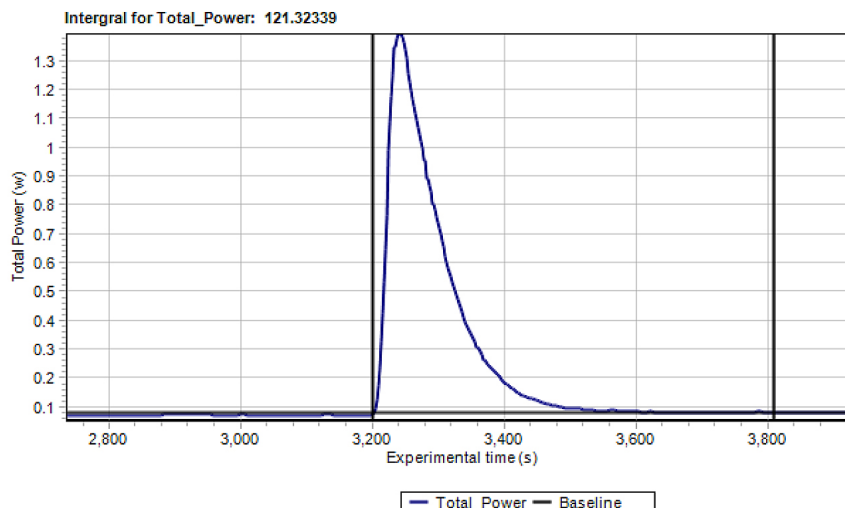


Abbildung 4.11: Messergebnis des Reaktionskalorimeters CPA 202. Die Heizleistung des Kalorimeters wird über der Zeit geplottet.

Minuten bei 50 °C in den Trockenschrank gelegt.

Die Einwaage betrug zwischen 1.5 g und 2.5 g. Nach Befüllung und Verschließen des Probehalters wird die eingeschlossene Probe für 60 Minuten mit Hilfe einer konstanten Stickstoffspülung von 250 ml/min bei 80 °C konditioniert. Anschließend wird die Reaktorkammer mit Wasser beladen – eine Menge von 125 g Wasser ist notwendig, um den verschlossenen Probehalter vollständig zu umgeben.

Nach Einschalten des Rührers und Erreichen des thermischen Gleichgewichts, i. e. keine Wärmeleistung mehr über das Peltier-Element in bzw. aus der Reaktionskammer gemessen werden kann, öffnet sich der Probehalter und der Stoff wird in die Reaktionskammer eingebracht. Das Fasermaterial kommt augenblicklich in Kontakt mit dem umgebenden Wasser.

Die Messungen wurden bei 40 °C und 80 °C durchgeführt, die Rührergeschwindigkeit lag bei 300 RPM festgelegt.

4.3.3 Messauswertung

In Abbildung 4.11 ist ein typisches Resultat der Messung dargestellt. Sobald die Probenmasse in Berührung mit Wasser kommt, wird Wärme durch die sich am Fasermaterial anlagernden Wassermoleküle frei. Die abgegebene Wärmeleistung wird über der Zeit aufgezeichnet. Eine konstante Basislinie (entspricht der konstanten Rührerenergie)

wird als Nulllinie verwendet. Mittels graphischer Integration kann man nun die Energie (Sorptionsenthalpie) bestimmen, die durch die Reaktion entsteht. Die Grenzen für die Integration sind in der Abbildung ebenfalls ersichtlich und müssen per Hand ausgewählt werden. Sie entsprechen dem Beginn der Messung und einem Zeitpunkt, wo keine Wärme mehr frei wird, i. e. die Basislinie wieder erreicht wurde.

Die integrale Sorptionsenthalpie H_S berechnet sich abschließend unter Berücksichtigung der trockenen Probenmasse:

$$H_S = \frac{\Delta Q}{m} \quad (4.6)$$

H_S	integrale Sorptionsenthalpie [J/g]
ΔQ	integrale Wärmeleistung des Kalorimeters [J]
m	Probenmasse ohne [g]

4.4 Simultane Thermoanalyse STA

Als *Simultane Thermoanalyse* (STA) wird die Kombination aus *Dynamischer Differenzkalorimetrie* (DSC) und *Thermogravimetrischer Analyse* (TGA) bezeichnet.

4.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Der folgende Abschnitt orientiert sich an [28].

Bei einem *Dynamischen Differenzkalorimeter* besteht die Messzelle aus einem Ofen in welchem Tiegelpositionen für die Probe und eine Referenz vorgesehen sind. An den Tiegeln sind Temperatursensoren angeschlossen. Der gesamte Ofenraum kann mit Gas (meistens Stickstoff) gespült werden. In Abbildung 4.12 ist der prinzipielle Aufbau schematisch dargestellt.

Die Temperaturen der Tiegel werden während einer Messung kontinuierlich aufgenommen und die Wärmezufuhr so geregelt, dass keine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz vorherrscht. Gibt es in den Probentiegeln eine Umwandlung bzw. findet eine Reaktion statt (z. B. Verdampfung), ergeben sich unterschiedliche Wärmeströme, da ansonsten Temperaturdifferenzen auftreten würden.

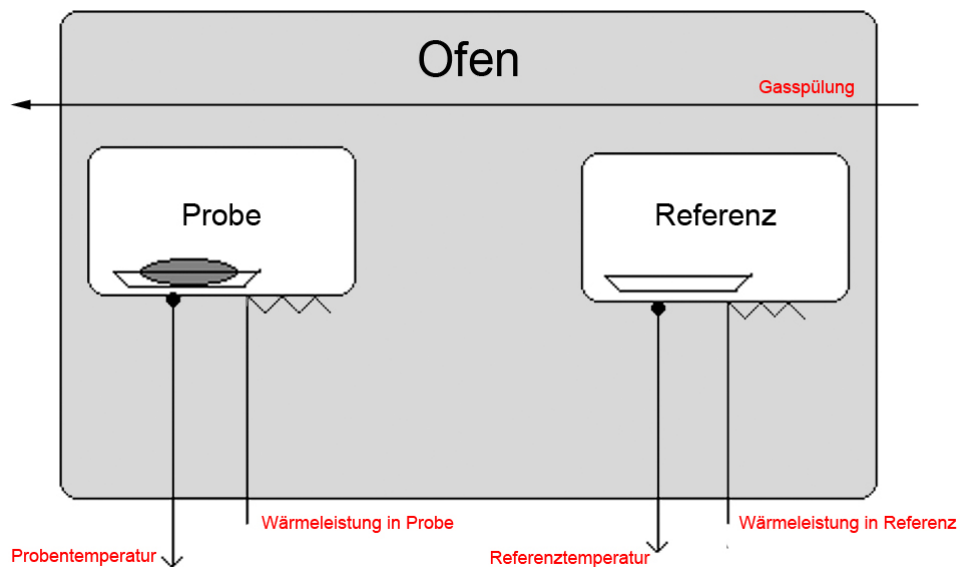


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters mit Proben und Referenztiegeln inkl. einer Gasspülung.

Während der DSC-Messung wird das DSC-Thermogramm aufgezeichnet, aus dem die Differenz des Wärmestroms zwischen Proben und Referenztiegel, sowie die Temperaturen über der Zeit aufgezeichnet werden. Die Tiegel sind während der Messung geöffnet, damit das verdampfte Wasser entweichen und über das Spülgas abtransportiert werden kann.

4.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Die *Thermogravimetrische Analyse* misst die Masse einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und/oder Zeit. Masseänderungen treten in Folge von Verdampfung oder Zersetzungen auf.

Abbildung 4.13 zeigt die Skizze einer *Thermowaage*, die nur die Probenmasse aufzeichnen kann. *Simultane Thermowaagen* liefern zusätzlich ein Temperatursignal.

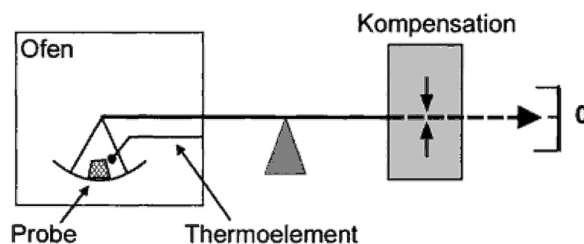


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage [29].

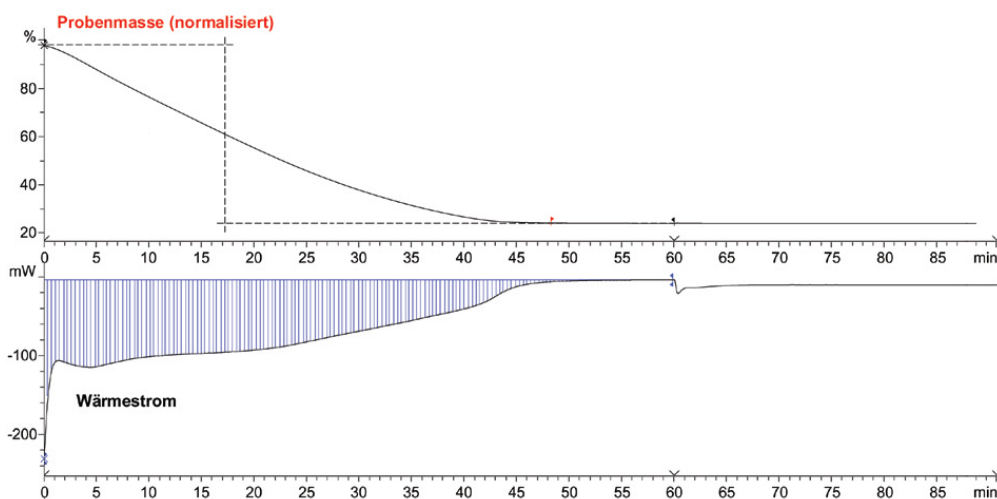


Abbildung 4.14: Messergebnis eines Zellstoffes der Simultanen Thermoanalyse. Die obere Kurve zeigt die Abnahme der normalisierten Probenmasse, die untere den gemessenen Wärmestrom über der Zeit.

4.4.3 Anwendung der Simultanen Thermoanalyse

Die STA-Messungen wurden bei der Fa. Mettler Toledo/Wien durchgeführt. Als Probenbehälter fungierten $110 \mu\text{l}$ Aluminium-Tiegel, da sie aufgrund ihrer wärmetechnischen Eigenschaften zu genaueren Ergebnissen führen als Aluminiumoxid-Tiegel, obwohl diese ein wesentlich höheres Probenvolumen (1 ml) erlaubten.

Im ersten Schritt werden die nassen Zellstoffproben mechanisch auf einen Trockengehalt von rund 25 % gebracht und anschließend mittels einer Pinzette in den Probentiegel eingebracht, welcher nicht verschlossen wird, um das verdampfende Wasser entweichen zu lassen. Nach dem Einsetzen der Probe und des Referenztiegels in das vorgeheizte Kalorimeter beginnt die Messung augenblicklich. Als Spülgas fungiert Stickstoff, der mit einem Volumenstrom von 5 ml/min die austretende Feuchtigkeit aus der Kammer entfernt.

Abbildung 4.14 zeigt das Messsignal. Im oberen Bereich ist die Veränderung der normierten Probenmasse über der Zeit dargestellt, darunter der Wärmestrom in die Probe. Der Wärmestrom ΔQ in die Probe berechnet sich wie folgt:

$$\Delta Q = Q_{\text{Referenz}} - Q_{\text{Probe}} \quad (4.7)$$

Der erhöhte Wärmefluss zu Beginn der Messung erklärt sich durch die Abkühlung während des Einlegeprozesses. Sobald bei der Messtemperatur von 80 °C Massenkonstanz erreicht wird, erfolgt eine Temperaturerhöhung auf 105 °C um vollständige Trocknung zu gewährleisten und die absolute Trockenmasse zu ermitteln. Die Auflösung der Thermo- waage liefert dermaßen genaue Ergebnisse, dass die Verringerung der Luftdichte von 80 °C auf 105 °C in einer messbaren Gewichtszunahme aufgrund des verminderten Auftriebs der Probe resultiert. Das beobachtete Phänomen wurde jedoch aufgrund des geringen Fehlers nicht in der Berechnung berücksichtigt.

Die Messauflösung beträgt eine Sekunde, somit lässt sich jedem Zeitintervall eine Wärme- energie zuordnen und somit die spezifische Verdampfungsenthalpie h_V über den gesamten Trocknungsprozess berechnen:

$$h_V(t) = h_s + h_v = \frac{(\Delta Q_n + \Delta Q_{n+1})(t_{n+1} - t_n)}{2(m_n - m_{n+1})} \quad (4.8)$$

h_V	spezifische Verdampfungsenthalpie [J/g]
h_s	spezifische Sorptionsenthalpie [J/g]
h_v	spezifische Verdampfungsenthalpie Wasser [J/g]
t	Zeit [s]
ΔQ	momentaner Wärmestrom in die Probe [W]
m	momentane Probenmasse [g]

Durch Subtraktion der spezifischen Verdampfungsenthalpie h_v von Wasser bei Versuch- temperatur ergibt sich die differenzielle Sorptionsenthalpie h_s . Abbildung 4.15 zeigt das ausgewertete Ergebnis der Simultanen Thermoanalyse. Es ist ein Messrauschen erkenn- bar, welches mit Hilfe eines Rauschfilters reduziert werden kann. Hierfür wurde eine simple Matlab Routine entwickelt, welche eine Glättung auf Basis von Mittelwerten von 10 Messpunkten durchführt (= gleitender Mittelwert).

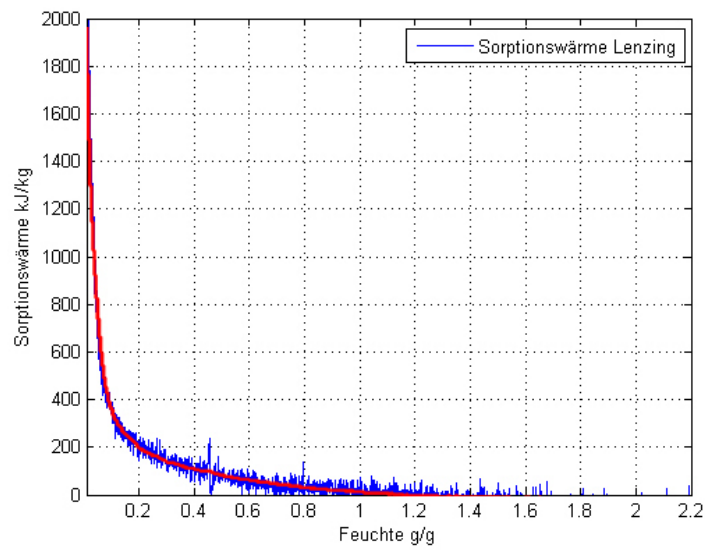


Abbildung 4.15: Spezifische Sorptionsenthalpie berechnet aus den Messdaten der Simultanen Thermoanalyse (blau). Die rote Kurve zeigt den geglätteten Verlauf nach der Anwendung eines Rauschfilters.

5 Ergebnisse

5.1 Beschreibung der Stoffproben

Folgende Stoffproben wurden im Rahmen des praktischen Teils dieser Arbeit evaluiert:

- *Zellstoff Mondi* setzt sich zu 100 % aus ungebleichtem, ungetrocknetem Fichtensulfat zusammen.
- *Zellstoff Lenzing P2* besteht aus gebleichtem Langfasersulfitzellstoff von Hallein.
- *Hamburger AL1* ist ein reiner Altpapierstoff (W62, krafthaltiges Zellstoff-Altpapier).
- *SCA Nova* setzt sich zusammen aus Altpapier und Holzstoff in ähnlichen Teilen, sowie Zellstoff und Ausschuss.
- *Füllstoffprobe*: Bei der Füllstoffprobe handelt es sich um GCC CaCO_3 der Fa. Omya, Marke HC60.

5.2 Ableitung der Sorptionsenthalpie aus Isothermen

5.2.1 Sorptionsenthalpie nach BET

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die Verläufe der Sorptionswärme des Lenzing P2 Zellstoffes und einer Stoffprobe von Hamburger AL1 nach Auswertung mit Hilfe der BET-Gleichung dargestellt. Es wurden Isothermen mit den Temperaturen 40°C , 60°C und 80°C aufgenommen, wodurch sich nach Abschnitt 4.2.2 zwei Kurven für zwei gemittelte Temperaturen ($40\text{-}60^\circ\text{C}$ und $60\text{-}80^\circ\text{C}$) ergeben. Es zeigt sich, im Unterschied zu den Ergebnissen des Modells von Heikkilä, dass bereits bei deutlich höheren Feuchtigkeitsgehalten im Papierblatt eine Verdampfungsenthalpie-Erhöhung erfolgt. Als Begründung hierfür lässt sich die prinzipielle Form der Sorptionsisothermen festmachen. Während die

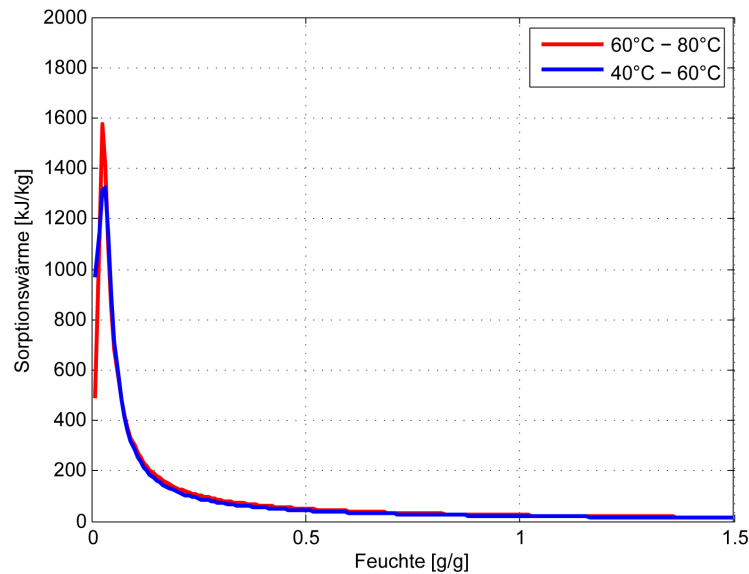


Abbildung 5.1: Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Lenzing P2 durch Auswertung des BET-Modells. Höhere Temperaturen zeigen, entgegen der Theorie, einen starken Anstieg, bevor es zu einem unplausiblen Abfall kommt. Der Anstieg bei sehr großen Blattfeuchten ergibt sich durch das Modell.

Isothermen nach Heikkilä im oberen Bereich steiler ansteigen und die maximale relative Luftfeuchtigkeit in allen Temperaturen wesentlich früher erreichen, nähern sich die Isothermen nach BET erst mit höheren Blattfeuchten langsam an $\phi = 1$.

Beide Stoffproben ergeben nach BET prinzipiell den gleichen Verlauf und erlauben keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Messtemperaturen bis zu einer Feuchte von 0.03 g/g. Augenscheinlich sind bei sehr niedrigen Blattfeuchten die modellierten Werte physikalisch nicht korrekt, da ein Abfall der Sorptionsenthalpie bislang nicht beschrieben und auch mit der Theorie nicht erklärbar ist. Als mögliche Ursache lassen sich die fehlenden Messpunkte bei niedriger relativer Luftfeuchtigkeit ausmachen, da der benutzte Klimaschrank bei einer Temperatur von 80 °C nur minimal rund 12 % Luftfeuchtigkeit und bei 20 °C sogar nur 30 % erreichen kann. Die Beschreibung der Sorptionsverläufe bei niedrigen Feuchten basiert daher rein auf der Modellgleichung.

5.2.2 Sorptionsenthalpie nach Heikkilä

Gegenüber dem BET-Ansatz ergibt das Modell von Heikkilä einen Anstieg der Sorptionsenthalpie bei erheblich höherem Trockengehalt. Demnach käme eine Erhöhung der

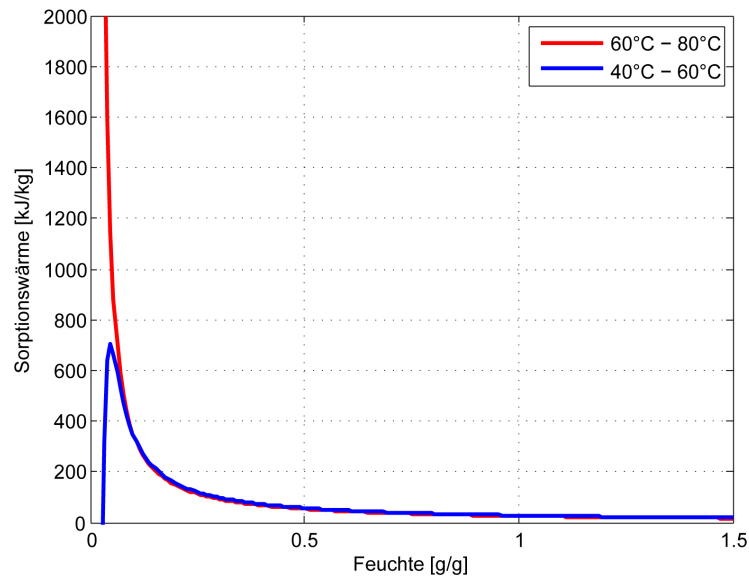


Abbildung 5.2: Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 durch Auswertung des BET-Modells. Bis zu einer Feuchte von 0.05 g/g ergeben sich bei den zwei Temperaturen identische Verläufe. Bei niedrigeren Blattfeuchten zeigen sich Instabilitäten, die Kurve mit der höheren Temperatur steigt weiter, während bei niedrigeren Temperaturen ein Abfall folgt.

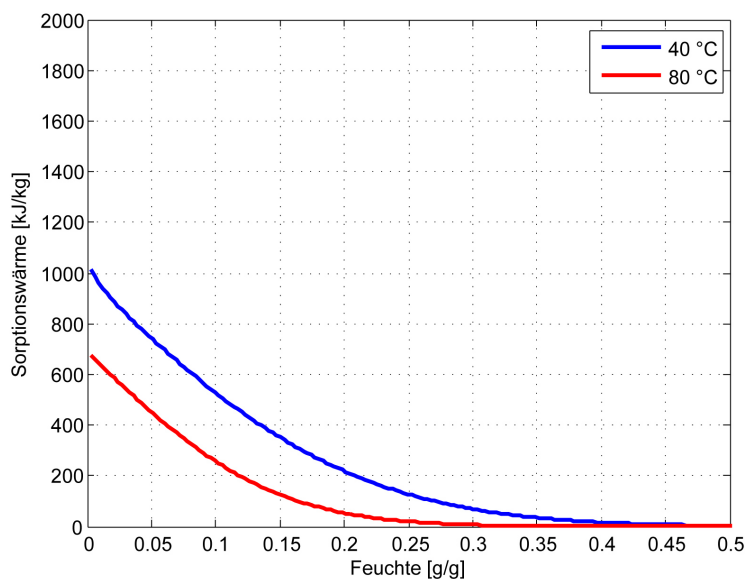


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Lenzing P2 bei 40°C und 80°C durch Auswertung des Ansatzes nach Heikkilä. Gegenüber der BET-Gleichung ergibt sich der Anstieg der Sorptionsenthalpie bei wesentlich geringeren Blattfeuchten.

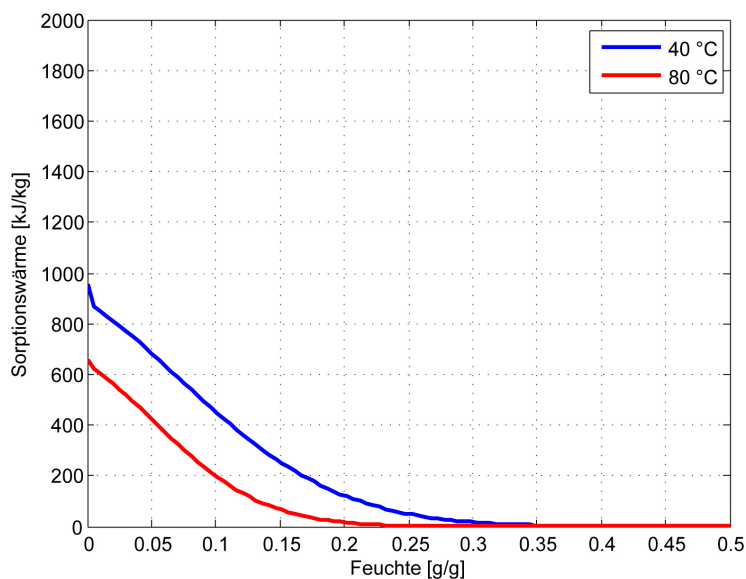


Abbildung 5.4: Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 bei 40°C und 80°C durch Auswertung des Ansatzes nach Heikkilä. Im Vergleich zur Frischfaserprobe Lenzing P2 in Abbildung 5.3 zeigt der Altpapierstoff von Hamburger AL1 eine geringere Sorptionswärme.

Verdampfungsenthalpie erst ab rund 0.3 g/g Blattfeuchte zum Tragen. Der Anstieg der Kurven bei Heikkilä ist wesentlich geringer, ebenso die Krümmung. Ein weiterer Unterschied stellt sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit dar. Während mittels BET Modell keine Unterschiede festgestellt werden können, folgt der Ansatz von Heikkilä der Theorie und weist eine erhöhte Sorptionsenthalpie mit tieferen Temperaturen auf. Es ist jedoch festzuhalten, dass der Heikkilä Ansatz aufgrund des mathematischen Aufbaus eine höhere Sorptionsenthalpie bei niedrigeren Temperaturen ausgibt.

Quantitativ lässt sich die Aussage treffen, dass der frische Faserstoff Lenzing P2 (Abbildung 5.3) nach Heikkilä eine leicht erhöhte Sorptionswärme gegenüber dem Altpapierstoff Hamburger AL1 (Abbildung 5.4) zeigt.

5.3 Reaktionskalorimeter CPA202

Die Ergebnisse der Messungen mit dem Reaktionskalorimeter bei einer Messtemperatur von 80 °C sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die reinen Faserstoffe von Mondi und Lenzing, die weder vorgetrocknet noch mit Füllstoff versetzt sind, weisen die signifikant höchste integrale Sorptionsenthalpie von rund 41 kJ/kg auf. Die Auswertung des reinen Altpapierstoffs von Hamburger AL1 ergab ein Ergebnis von 36 kJ/kg, während die Stoffprobe von SCA eine Sorptionsenthalpie von 34 kJ/kg ausweist.

Eine signifikant messbare, jedoch für Papiertrocknung im Grunde vernachlässigbare Benetzungswärme zeigt die Kalziumkarbonat-Probe. Es ergab sich ein Messwert von rund 2 kJ/kg.

Bezieht man die Werte auf den reinen Faseranteil, gleichen sich die so erhaltenen Ergebnisse an und sind unter dem Signifikanzniveau von 95 % nicht zu unterscheiden (siehe Abbildung 5.6).

Neben den Messungen bei 80 °C wurden bei einigen Proben auch Versuche bei einer tieferen Temperatur gefahren. Abbildung 5.7 zeigt das erwartete Ergebnis. Mit abnehmender Temperatur erfolgt eine klar messbare Steigerung der Sorptionsenthalpie, die sich auch in den vorgestellten Literaturmethoden [27] widerspiegelt.

Die Messungen mit dem Reaktionskalorimeter lassen folglich – mit Ausnahme der Temperatur – keine Einflussfaktoren auf die Sorptionsenthalpie erkennen.

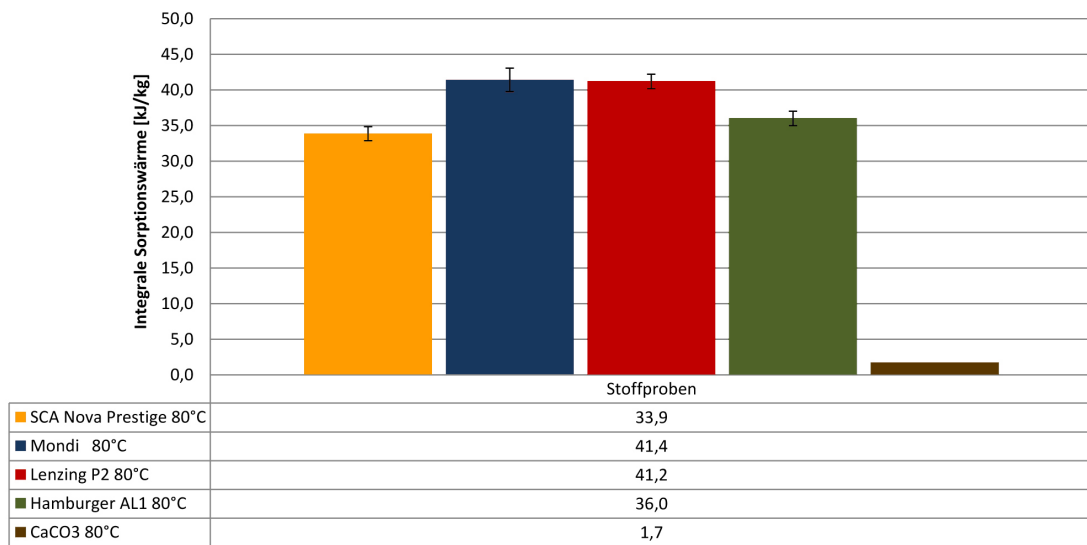


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202. Messtemperatur 80 °C.

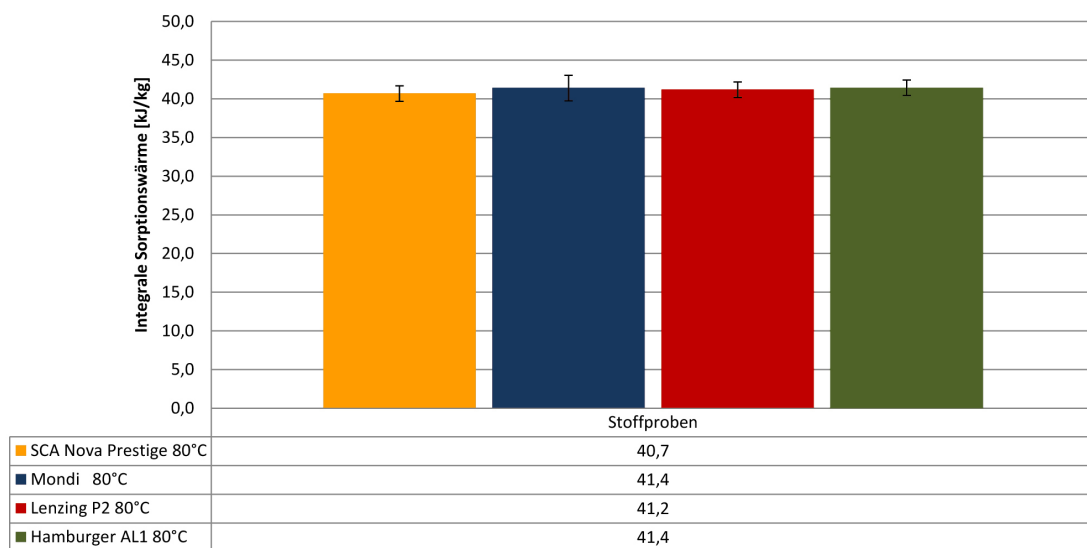


Abbildung 5.6: Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202, bezogen auf reinen Faseranteil. Messtemperatur 80 °C.

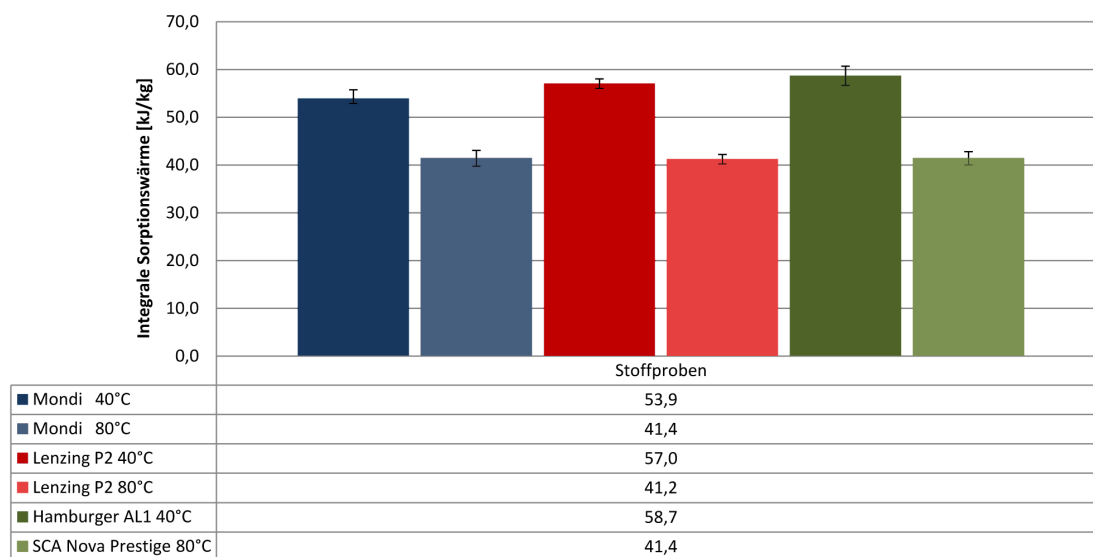


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202, bezogen auf reinen Faseranteil. Vergleich der Messungen bei Messtemperatur 40 °C und 80 °C.

5.4 Simultane Thermoanalyse

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Reaktionskalorimeters, bietet die Simultane Thermoanalyse die Möglichkeit, den Verlauf der spezifischen Sorptionsenthalpie in Abhängigkeit der Blattfeuchte darzustellen. Die Messungen wurden wiederum für die Stoffproben Lenzing P2 (Abbildung 5.8) und Hamburger AL1 (Abbildung 5.9) durchgeführt. Im Prinzip bestätigt sich der qualitative Verlauf der Sorptionswärme, welche über indirekte Methoden aus den Isothermen gewonnen wurde. Augenscheinlich ergibt die Messung jedoch im Gegensatz zur Modellierung nach Heikkilä einen wesentlich früheren Anstieg der Sorptionsenthalpie und zeigt ähnliche Ergebnisse wie der BET Ansatz. Lenzing P2 zeigt bei der Simultanen Thermoanalyse eine differenzielle Sorptionsenthalpie von 100 kJ/kg bei einer Feuchte von 0.6 g/g, während der Ansatz von Heikkilä diesen Wert erst bei ca. 0.15 g/g erreicht.

Die Simultane Thermoanalyse bestätigt die Unterschiede hinsichtlich der Sorptionswärme des Altpapierstoffes Hamburger AL1 im Vergleich zur Frischfaserprobe Lenzing P2. Wie bereits mit Hilfe des Reaktionskalorimeters und des Ansatzes nach Heikkilä festgestellt, weist die Messung von Hamburger AL1 eine niedrigere Sorptionsenthalpie auf. Als Hauptgrund hierfür ist wiederum der Füllstoffanteil auszumachen, der, wie in Abschnitt 5.3 dargelegt, eine vernachlässigbare Benetzungswärme zeigt. Der Füllstoffanteil erklärt ebenso den späteren Anstieg der differenziellen Sorptionsenthalpie des Altpapierstoffes

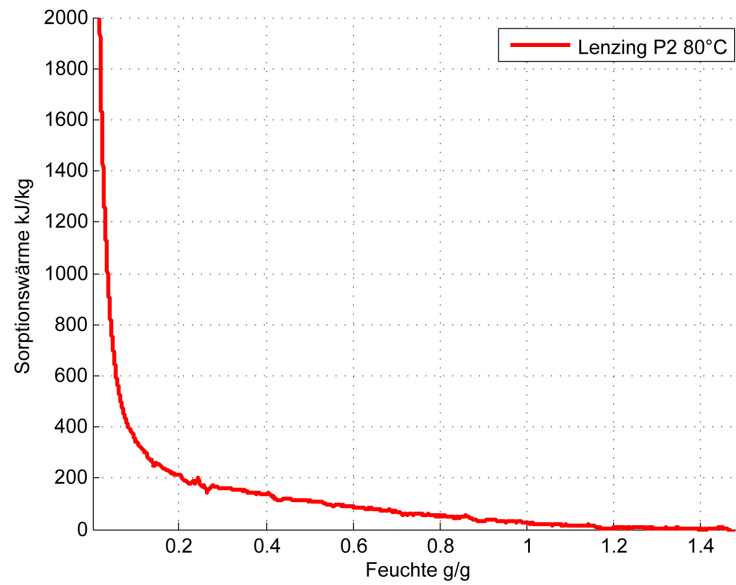


Abbildung 5.8: Auswertung der STA-Messung Lenzing P2. Messtemperatur 80 °C. Die Sorptionsenthalpie beginnt bei einer Feuchte von 1.5 g/g zu steigen.

Hamburger AL1: Die Blattfeuchte bezieht sich auf die gesamte Trockenmasse, wodurch bei einem Aschegehalt von 15 % und einer Feuchte von 1 g/g der Wassergehalt bezogen auf den Faserstoff bei 1 g Wasser / 0.85 g Fasern beträgt.

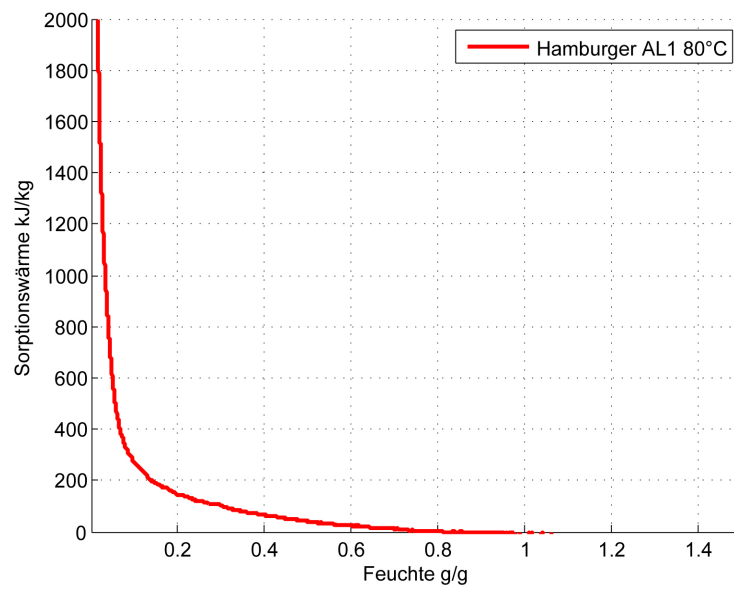


Abbildung 5.9: Auswertung der STA-Messung Hamburger AL1. Messtemperatur 80 °C. Die Sorptionswärme des Altpapierstoffes kommt im Vergleich zur Frischfaserprobe Lenzing P2 etwas später zu tragen und steigt ebenfalls flacher an. Die Gründe dafür liegen im Füllstoffgehalt.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Vergleich der Verläufe der spezifischen Sorptionsenthalpie

In den vorigen Abschnitten wurden drei verschiedene Messmethoden vorgestellt, welche die differenzielle Sorptionsenthalpie über der Blattfeuchte bestimmen. Abbildung 6.1 und 6.2 vergleicht jeweils die drei erhaltenen Kurven der getesteten Stoffe Lenzing P2 und Hamburger AL1 bei einer Messtemperatur von 80 °C (Temperatur der STA Messung).

Die Sorptionswärmeverläufe sind innerhalb der einzelnen Bestimmungsarten ähnlich und zeigen zwischen den Stoffen - mit Ausnahme des BET-Ansatzes - Unterschiede, die sich auf den Füllstoffanteil zurückführen lassen. Während die Auswertung der BET-Gleichungen und der kalorimetrischen Bestimmung mittels Simultaner Thermoanalyse qualitativ und quantitativ eine hohe Übereinstimmung erkennen lassen, ergibt sich eine Abweichung zum Ansatz nach Heikkilä, der erst bei einer Feuchte von 0.2-0.3 g/g Sorptionsenthalpie vermuten lässt. Des Weiteren ist die Krümmung der BET- und STA-Kurven stärker.

Nach Heikkilä zeigt sich demnach in den untersuchten Stoffen keine Dampfdruckabsenkung durch kapillare Kräfte bei Blattfeuchten über 0.3 g/g (gleich wie in den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Literaturwerten). Die Gründe hierfür liegen in der Modellgleichung selbst, welche ein relativ rasches asymptotisches Annähern der Sorptionsisothermenkurven mit steigender Blattfeuchte an $\phi = 1$ vorsieht. Wie in Abschnitt 4.2.2 in Abbildung 4.5 gezeigt wird, werden die Messpunkte der Isothermen bei hohen Luftfechtigkeiten durch das Heikkilä-Modell nicht getroffen – in Realität würde sich ein flacherer Verlauf ergeben. Es ist daher davon auszugehen, dass auch die Sorptionsenthalpie in diesem Bereich nicht korrekt ist. Ebenfalls Probleme ergibt die Modellierung mit BET ab ca. 60 % Luftfeuchtigkeit (Abbildung 4.7 – hier verläuft die Abweichung der Kurven in die andere Richtung: die BET-Isothermen verlaufen zu flach, wodurch sich eine zu hohe Sorptionsenthalpie ergibt).

Allgemein weisen alle Kurven bei einer Blattfeuchte von rund 0.1-0.2 g/g einen starken Anstieg auf. Als Ursache hierfür ist die benötigte Energie für das Herausbrechen von Wassermolekül-Schichten über den Faserstoffbestandteilen zu vermuten, die eine erhöhte

	BET	STA	Heikkilä
Bestimmung	indirekt über Isothermen	direkt kalorimetrisch	indirekt über Isothermen
Kurvenform	Anstieg bei $z < 0.8$, starke Krümmung, teilweise Abfall bei hohen Feuchten	Anstieg bei $z < 1.5$, starke Krümmung, extrem hoher Anstieg bei niedrigen Feuchten	Anstieg bei $z < 0.3$, weniger stark gekrümmt, besitzt teilweise Wendepunkt, steigt bei sehr niedriger Feuchte nicht zusätzlich an
Temperaturabh.	aus den Ergebnissen lässt sich keine Temperaturabhängigkeit erkennen	nicht gemessen	ja, höhere Temperaturen führen zu niedrigerer h_S
Plausibilität	im Feuchtigkeitsbereich > 0.05 physikalisch plausibel, jedoch verlaufen die Isothermen zu flach (die Messpunkte im Bereich $z > 0.15$ werden nicht mehr getroffen) und damit ergibt sich eine zu hohe h_S bei großen z , bei $z < 0.05$ erfolgt teilweise Abfall (verursacht durch fehlende Modellgleichung)	Verlauf stimmt qualitativ prinzipiell mit Theorie überein, Anstieg erfolgt früher als bislang beschrieben	Auswertung ergab durchwegs plausible Ergebnisse, Abfall ins Negative wurde jedoch teilweise publiziert [18], Verlauf der Isothermen bei $\phi > 60\%$ zu steil, Messpunkte werden nicht mehr getroffen

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der verwendeten differenziellen Methoden zur Bestimmung der differenziellen Sorptionsenthalpie.

Bindungsenergie aufweisen als äußere Schichten. Die besonders stark gebundene monomolekulare Schicht führt vor allem bei der kalorimetrischen Messung, der Simultanen Thermoanalyse, zu sehr hohen differenziellen Sorptionsenthalpien, die in den Abbildungen 6.1 und 6.2 beim gewählten Maßstab nicht mehr darstellbar sind. Bei einer Feuchte von 0.01 g/g ergeben sich rund 10-15.000 kJ/kg. Auch das BET-Modell kann diesen starken Anstieg bis zu einer gewissen Blattfeuchte darstellen, versagt allerdings in gewissen Fällen (Abfall in der Sorptionsenthalpie, siehe Abbildungen 5.1 und 5.2). In den Abbildungen 6.1 und 6.2 wurde dieser Abfall aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, auch weil er in einem für die Papiertrocknung nicht mehr relevanten Blattfeuchte-Bereich geschieht. Der Ansatz von Heikkilä zeigt keinen progressiven Anstieg der Sorptionsenthalpie bei sehr niedrigen Blattfeuchten, sondern steigt konstant zwischen 0.1-0 g/g.

Tabelle 6.1 zeigt einen Überblick über die Methoden zur Bestimmung der differenziellen Sorptionsenthalpie

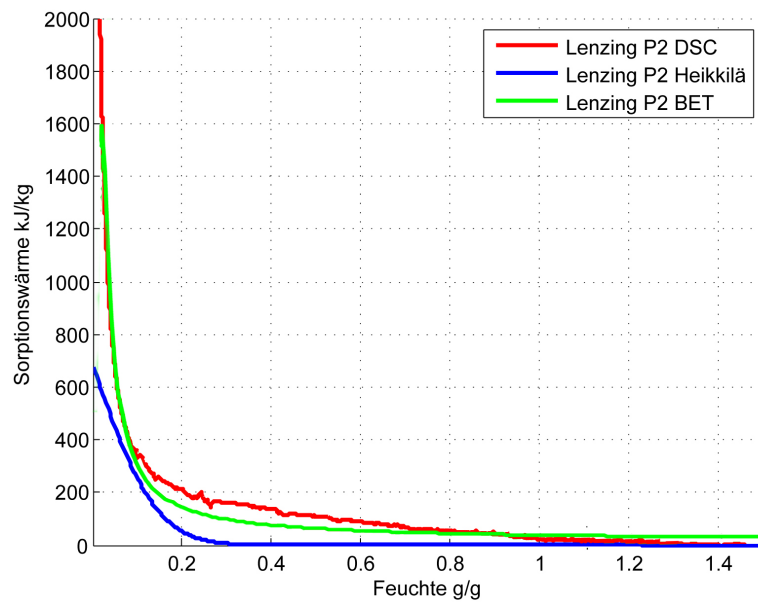


Abbildung 6.1: Vergleich der differentiellen Sorptionsenthalpieverläufe der Stoffprobe Lenzing P2. Darstellung der STA-Messung und der Auswertungen nach BET bzw. Heikkilä. Der in Abbildung 5.1 gezeigte Abfall der BET-Sorptionsenthalpie wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht übernommen.

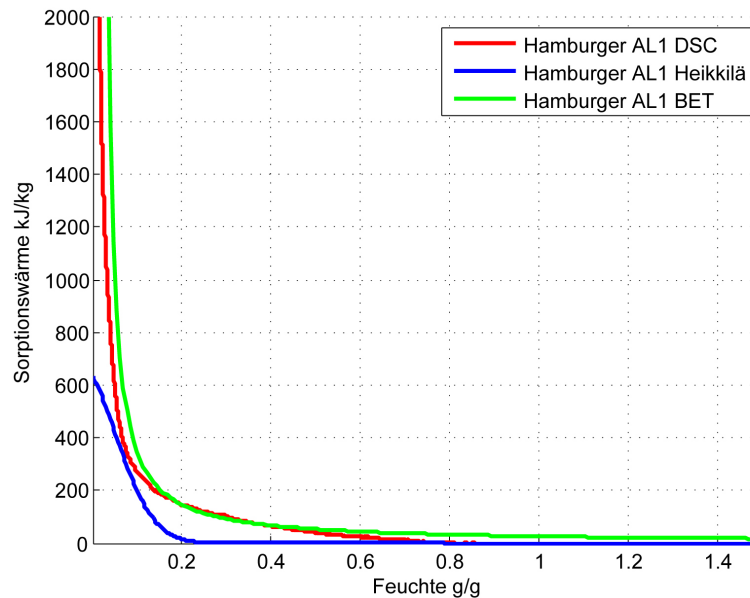


Abbildung 6.2: Vergleich der differentiellen Sorptionsenthalpieverläufe der Stoffprobe Hamburger AL1. Darstellung der STA-Messung und der Auswertungen nach BET bzw. Heikkilä.

6.2 Vergleich zwischen direkter und indirekter Bestimmung

Die Messergebnisse des Reaktionskalorimeters lassen sich nicht direkt mit den ermittelten differentiellen Sorptionsverläufen vergleichen. Es ist jedoch möglich, die integralen Sorptionsenthalpien gegenüberzustellen. Dafür wurden die Kurven der Simultanen Thermoanalyse und der ausgewerteten BET- bzw. Heikkilä-Gleichung numerisch nach der Blattfeuchte integriert. Das Ergebnis ist jene Energiemenge, die zusätzlich zur Verdampfungsenthalpie benötigt wird, um 1 kg Wasser aus dem Faserverbund zu entfernen.

Anhand der Ergebnisse (Abbildung 6.3) werden große Unterschiede zwischen den Methoden sichtbar. Es ergeben sich zwei Gruppen: Während die Messungen des Reaktionskalorimeters und der integrierten Sorptionsenthalpie nach Heikkilä ähnliche Resultate zeigen, ergeben sich Abweichungen um den Faktor 3-4 zu der Simultanen Thermoanalyse und dem BET-Ansatz. Die beschriebenen Unterschiede in den differentiellen Sorptionsenthalpien nach BET und Heikkilä werden durch die Integration verdeutlicht. Es ist durch die Verläufe der Sorptionisothermen davon auszugehen, dass die integrale Sorptionswärme nach BET zu hoch und nach Heikkilä zu niedrig ist.

Die einzige direkte Möglichkeit der Bestimmung der integralen Sorptionsenthalpie – das

Reaktionskalorimeter – zeigt, vorallem im Vergleich mit der zweiten kalorimetrischen Messung, die niedrigsten Werte. Hinsichtlich des Reaktionskalorimeters bestünde die Möglichkeit, dass die Proben vor Messbeginn bereits in Kontakt mit Feuchtigkeit kommen, indem u. a. das Spülgas nicht vollständig trocken war und somit einige Plätze der monomolekularen Schicht bereits belegt waren und für die Adsorption nicht mehr zu Verfügung standen. Aufgrund der Reproduzierbarkeit der Messungen über verschiedene Messtage hinweg ist jedoch ein Messfehler unwahrscheinlich.

Anhand des Vergleichs der integralen Sorptionswärmen lässt sich keine zu favorisierende Methode erkennen. Da sowohl die indirekten Bestimmungen über die Auswertung der Sorptionsisothermen, als auch die kalorimetrischen Messungen zu deutlich unterschiedlichen Werten führen ist eine Empfehlung zur Verwendung einer bestimmten Methode nicht möglich. Das genaue Ausmaß der Sorptionsenthalpie bleibt nach den bisherigen Untersuchungen unklar.

Mit Ausnahme des Füllstoffeinflusses lassen sich zwischen den verschiedenen Stoffproben mit keiner Messung Unterschiede erkennen. Demnach ist der Schluss zulässig, dass weder Mahlung, Vortrocknung, Holzsorten oder Aufschlussverfahren der Stoffe Einfluss auf die Sorptionsenthalpie nehmen und somit eine aktive Beeinflussung durch Herstellungs- bzw. Verfahrensprozesse nicht wahrscheinlich scheint.

Tabelle 6.2 fasst alle verwendeten Methoden nochmals zusammen.

6.3 Einfluss der Sorptionsenthalpie: Fallbeispiel SCA

Um die Einflüsse der Sorptionsenthalpie auf die Bilanzierung einer Papiermaschine darzulegen wurde eine Wärmebilanz der SC-Maschine PM10 der Fa. SCA in Laakirchen erstellt. Als Basis für die Bilanz dienten Messungen der Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Feuchtigkeit in den Luftkanälen. Die Messdaten wurden über mehrere Produktionstage bei der jeweils gleichen Sorte hinweg aufgenommen. Die Berechnung erfolgte unter Zuhilfenahme des Anlagenschemas und der wichtigen Prozessdaten, wie dem Dampfverbrauch, der Maschinengeschwindigkeit, Breite, Grammaturn und der Eingangs- bzw. Endfeuchte der Trockenpartie. Die feuchte Luft wurde als ideales Gas behandelt, da Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der Gasphase als vernachlässigbar gering betrachtet werden können. Die Berechnung mit allen Ergebnissen ist in [30] zu finden.

Die normierte Wärmebilanz ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Energiebedarf für die Papiertrocknung berechnete sich allein durch die Verdampfungsenthalpie des Wassers vom Eintrittstrockengehalt von 48 % bis zum Endtrockengehalt von 97 % bei der Aufrollung. Das Ergebnis ohne Berücksichtigung der Sorptionsenthalpie ist im linken Teil dargestellt. Es zeigt sich, dass rund 13 % der zugeführten Energiemenge nicht zugeordnet

	+	-
Heikkilä	Modell wurde extra für die Bestimmung der Sorptionsenthalpie erstellt, beinhaltet Temperaturabhängigkeit, Sorptionsenthalpie ohne graphische Differentiation bestimmbar	[18] zeigt physikalisch nicht mögliche Resultate (Abfall ins Negative), Bestimmung der Koeffizienten oftmals schwierig, Isothermen verlaufen im Bereich hoher ϕ zu steil
BET	physikalisches, weit verbreitetes Modell, stellt Isothermen im Bereich bis 35 % Luftfeuchtigkeit sehr gut dar	zeigt keine Temperaturabhängigkeit der Sorptionsenthalpie, teilweise nicht erklärbarer Abfall bei niedrigen Blattfeuchten, zu flacher Isothermen-Verlauf im Bereich hoher ϕ
STA	Sorptionsenthalpie wird direkt kalorimetrisch bestimmt, schnelle Messung	bislang für diese Verwendung nicht ausgelegt, Einflussfaktoren daher noch nicht klar, Messung eigentlich für höheren Temperaturbereich ausgelegt
CPA202	sehr schnelle Messung, Bestimmung der Sorptionsenthalpie ohne Modelle	nur integrale Sorptionsenthalpie, Probe muss vorher getrocknet werden

Tabelle 6.2: Überblick mit Vor- und Nachteilen der verwendeten Methoden zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie.

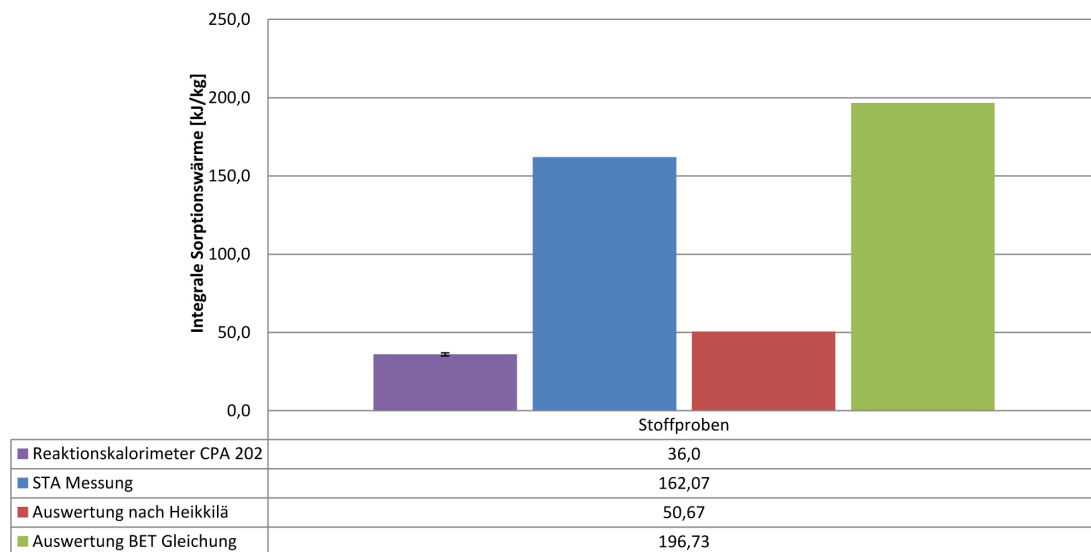


Abbildung 6.3: Vergleiche der integralen Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 zwischen dem Ergebnis des Reaktionskalorimeters CPA202 und den integrierten differentiellen Verläufen der STA-Messung und dem BET- bzw. Heikkilä-Ansatz.

werden können, i. e. als Verlustterm behandelt werden müssen. Verluste treten u. a. durch Abwärme über Rohrleitungen oder die Trockenhaube auf.

Für die Ermittlung der Sorptionsenthalpie wurde die kalorimetrische Messung mittels Simultaner Thermoanalyse gewählt und über den relevanten Feuchtebereich integriert. Durch Einbeziehen dieser zusätzlich benötigten Energiemenge in die Bilanz, reduzieren sich die Verluste um 3 % auf rund 10 % der Gesamtenergiemenge. Es zeigt sich, dass für eine korrekte Bilanzierung und Modellierung einer Papiermaschine die Berücksichtigung erforderlich ist.

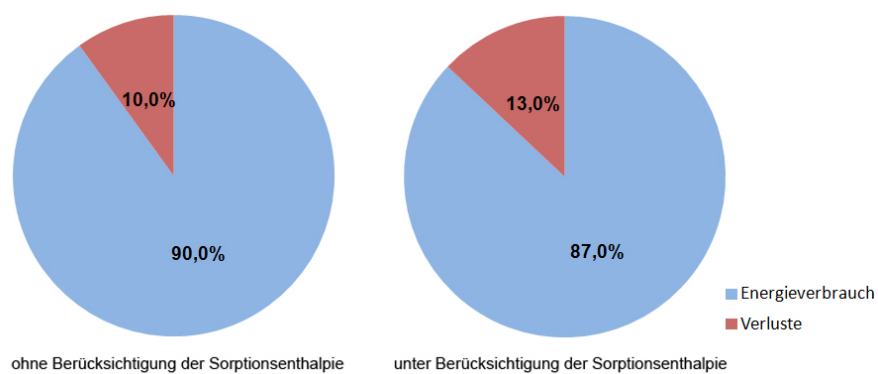


Abbildung 6.4: Energiebilanz der Trockenpartie der PM10 / SCA Laakirchen. Im rechten Teil ist die Reduktion der nicht zuordenbaren Wärmemenge durch die Berücksichtigung der Sorptionsenthalpie nach der STA-Methode ersichtlich. Unter Berücksichtigung der Sorptionsenthalpie lassen sich rund 3 % der Wärmeverluste in der Trockenpartie erklären.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurden die Mechanismen dargelegt, welche dazu führen, dass Papierblätter aus Zellstofffasern hygroskopische Eigenschaften aufweisen.

Wasserdampf lagert sich an der Paperoberfläche zuerst in Form einer monomolekularen Schicht an, welche die höchste Bindung aufweist. In weiterer Folge adsorbieren zusätzliche Moleküle und bilden neue Lagen, die sogenannte Mehrschichtadsorption beginnt. Parallel findet Kapillarkondensation statt, ein Phänomen, das nur bei kapillarporösen Systemen wie Papier auftritt und die Hysterese zwischen Wasserdampfadsorption- und Desorption erklärt.

Die Bindung von Wassermolekülen an die Fasern führt zu Zugkräften auf die Flüssigkeit, wodurch sich eine Absenkung des Dampfdrucks im Vergleich zum normalen Sättigungsdampfdruck ergibt. Das Ausmaß dieser Dampfdruckabsenkung lässt sich mit Hilfe von Sorptionsisothermen, die den Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der Blattfeuchte darstellen, für unterschiedliche Papiersorten aufzeigen.

Während der Papiertrocknung ist es notwendig, große Mengen von Wasser zu verdampfen. Die Bindung des Wassers an die Faserbestandteile erhöht die dafür notwendige Verdampfungsenthalpie um die Sorptionsenthalpie. Das ist jene Energie, die bereitgestellt werden muss, um die Bindung des Wassers an die Fasern zu lösen. In der Literatur finden sich einige Möglichkeiten um diesen Energiebedarf zu quantifizieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei kalorimetrische Messmethoden (Reaktionskalorimeter, Simultane Thermoanalyse) erstmals für diese Aufgabenstellung angewandt. Des Weiteren wurde die Bestimmung der Sorptionsenthalpie aus Sorptionsisothermen über einen physikalischen Ansatz (BET-Gleichungen) bzw. einen empirischen (Heikkilä-Modell) umgesetzt.

Die Resultate bestätigten den prinzipiellen Verlauf der Sorptionsenthalpie, wie er in der Literatur beschrieben wird. Bis zu einer Blattfeuchte von rund 0.3 g/g ergibt sich – je nach Messmethode – keine bzw. ein geringer Betrag der Sorptionswärme. Danach weisen alle Messkurven einen steilen Anstieg auf. Der Grund für diesen Trend ist die stärkere Bindung des Wassers an die Faser mit steigendem Trockengehalt des Blattes. An der Oberfläche des Fasermaterials ist nur mehr eine einschichtige Belegung mit Wassermolekülen gegeben. Das Herausbrechen dieser Moleküle erfordert eine höhere Energie, da sie direkt an die Oberfläche gebunden sind. Darüberhinaus erhöhen sich mit sinkender Feuchtigkeit auch die kapillaren Kräfte, die den Dampfdruck absenken.

Quantitativ ergaben sich für die integrale Sorptionsenthalpie je nach Messverfahren Werte von 35-200 kJ/kg. Eine klare Aussage darüber, welche Werte plausibel sind, lässt sich nicht treffen. Unterschiede zwischen den Faserstoffen ließen sich insofern aufzeigen, als dass Stoffe mit Füllstoffgehalt eine niedrigere Sorptionsenthalpie zeigten. Die Gründe hierfür liegen darin, dass nur die Faserbestandteile Bindungen mit Wasser eingehen. Im Reaktionskalorimeter wurde nachgewiesen, dass der Füllstoff Kalziumkarbonat eine vernachlässigbare Sorptionswärme aufweist. Bezogen auf den reinen Faserstoff konnten zwischen vier verschiedenen Proben (Kraft, LF-Sulfit, Altpapier, Altpapier+TMP) mit Hilfe des Reaktionskalorimeters keine signifikanten Unterschiede ausgemacht werden. Von diesem Ergebnis war in dieser Form nicht auszugehen. Altpapierstoffe können aufgrund der bereits zum Teil vielfach rezyklierten Fasern und der damit verbundenen Verhornung bedeutend weniger Wasser im Gleichgewicht aufnehmen als Frischfasern. Eine niedrigere Sorptionsenthalpie als bei frischen Faserstoffen wäre demnach zu erwarten gewesen.

Die Auswirkungen der Sorptionsenthalpie auf die Bilanzierung einer Trockenpartie lässt sich in der Arbeit am Beispiel der PM10 der SCA Laakirchen erkennen. Mit Hilfe einer Energiebilanz wurde dargestellt, dass unter Berücksichtigung der Sorptionswärme die notwendige Trocknungsenergie um 3 % steigt und somit die nicht genau zuordenbaren Verluste von 13 % auf 10 % der Gesamtenergie gesenkt werden konnten.

Alle beschriebenen indirekten Bestimmungsarten der Sorptionsenthalpie basieren auf der Aufnahme von Sorptionsisothermen. Die Bestimmung dieser Isothermen wurde am Institut für Papier- und Zellstofftechnik der TU Graz mit Hilfe eines Klimaschranks durchgeführt. Aufgrund der technischen Spezifikationen des Klimaschranks ist es nicht möglich, niedrigere relative Luftfeuchtigkeiten als minimal 12 % einzustellen. Daraus folgt im unteren Bereich der Sorptionsisothermen eine vollkommene Abhängigkeit des Verlaufes von der Wahl des Modells. Die ist insofern unbefriedigend, da gerade in diesem Bereich die Sorptionsenthalpie stark ansteigt und dieser Verlauf nicht mit Messdaten gestützt werden kann. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten über 70 % konnte keines der Modelle (BET, Heikkilä) die Messpunkte darstellen.

Um die gewählten Modelle zu verifizieren wäre eine alternative Bestimmung der Isothermen wünschenswert. *Seifert* [31] beschreibt ein Versuchsprinzip, bei dem die relative Luftfeuchtigkeit über unterschiedliche Schwefelsäure-Wasserstoffgemische eingestellt wird. Damit soll der gesamte Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit abgedeckt werden können. *Greenspan* [32] veröffentlichte eine Tabelle von gesättigten Salzen, die in Abhängigkeit der Temperatur eine gewisse Gleichgewichtsfeuchte einstellen. Diese Methode zur Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit wurde in [25] verwendet.

Eine weitere Alternative zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie ist ein thermogravimetrisches Analysegerät (u. a. [33], [34], [35] genannt DVS (Dynamic Vapor Sorption) Hier wird mittels eines Wasserdampfgenerators und eines Feuchtesensors eine definierte Feuchtigkeit eingestellt, ebenso lässt sich die Versuchstemperatur festlegen. Die eingebrachte Probe wird permanent gewogen. Diese Geräte erlauben einen sehr weiten Messbereich,

so können Isotherme zwischen 0-98 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen werden. Wählt man die Schrittweite hinreichend klein, lassen sich die Sorptionsisothermen und damit auch die Sorptionsenthalpie ohne Modellgleichungen darstellen, wodurch die Bestimmung um einen Einflussfaktor reduziert werden kann. Da die Anwendung von DVS-Analysen zu einem großen Erkenntnisgewinn führen könnte, wurden erste Messungen mit sehr feiner Messauflösung bei unterschiedlichen Applikationslaboren (SMS Solution/London, Fa. Porotec/Frankfurt) in Auftrag gegeben.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Gnielinski, A. Mersmann, and F. Thurner. *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung: Mit 30 Übungsbeispielen*. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [2] H. Schuchmann and H. P. Schuchmann. *Lebensmittelverfahrenstechnik: Rohstoffe, Prozesse, Produkte*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [3] O. Krischer and W. Kast. *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [4] P. von Böck and T. Wetzel. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [5] Wolfgang Polifke and Jan Kopitz. *Wärmeübertragung - Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. 2009.
- [6] W. Nusselt. Das Grundgesetz des Wärmeübergangs. *Gesundheits- Ing.*, 38:477–490, 1915.
- [7] R. Marek and K. Nitsche. *Praxis der Wärmeübertragung: Grundlagen - Anwendungen - Übungsaufgaben*. Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, 2007.
- [8] Markku Karlsson. *Papermaking Part 2, Drying*. Paper Engineers' Association, 2009.
- [9] W. Volk. Grundlagen der Papiertrocknung. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, pages 13–24, 1974.
- [10] Matthäus Siebenhofer. *Thermische Verfahrenstechnik - Trocknung*. Institut für TVT und UT, 2009.
- [11] W. Poersch. Sorptionsisothermen - Ihre Ermittlung und Auswertung. *Die Stärke*, 15:403–412, 1963.
- [12] IUPAC. *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Commission on Colloid and Surface Chemistry, 2001.

- [13] Walter J. Moore. *Physikalische Chemie*. De Gruyter, 1986.
- [14] D. Bathen and M. Breitbach. *Adsorptionstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [15] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc* 60, 2:308–319, 1938.
- [17] W. Kast. *Adsorption aus der Gasphase*. VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- [18] J. Paltakari. *Internal and external factors affecting the paper drying process*. PhD thesis, Helsinki University of Technology, 2000.
- [19] M. Soininen. Modelling of Web Drying. In *The Helsinki Symposium on Alternate Methods of Pulp and Paper Drying*, 1991.
- [20] P. Heikkilä. *A Study on the Drying Process of Pigment Coated Paper Webs*. PhD thesis, Abo Akademi, Turku, 1993.
- [21] R. Moreira and F. Chenlo, M.D. Torres, and N. Vallejo. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince. *Journal of Food Engineering*, 88:514–521, 2008.
- [22] C. M. Samaniego-Esguerra, I. F. Boag, and G. L. Robertson. Comparison of regression methods for fitting the gab model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *Journal of Food Engineering*, 13(2):115–133, 1991.
- [23] Z. B. Maroulis, E. Tsami, D. Marinou-Kouris, and G. D. Saravacos. Application of the gab model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 7:63–78, 1988.
- [24] W. Wolf. Standardization of isotherm measurements. *Properties of water in foods in relation to food quality and stability*, pages 661–679, 1985.
- [25] J.-W. Rhim and J.H. Lee. Thermodynamic Analysis of Water Vapor Sorptions Isotherms and Mechanical Properties of Selected Paper-Based Food Packaging Materials. *Journal of Food Science*, 74:502–511, 2009.
- [26] W. Kast. *Trocknen und Trockner in der Produktion*. Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [27] K. Varga, U. Schädel, and H. Nilsson. Measuring the Heat of Wetting of Textile

- Fibres by Reaction Calorimetry. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15:59–64, 2007.
- [28] A. Frick and C. Stern. *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Hanser, 2006.
- [29] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, 2003.
- [30] M. Schneeberger, P. Leuk, P. Fisera, and U. Hirn. Trocknungsoptimierung mittels Simulation der Stoff- und Wärmeübertragung. Technical report, Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik, 2011.
- [31] J. Seifert. Einflüsse auf das Sorptionsverhalten der Holzwerkstoffe. *Holz als Roh und Werkstoff*, 30:99–111, 1972.
- [32] L. Greenspan. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 81A:89–96, 1977.
- [33] M. Schudel, J.B. Ubhink, and C. Quellet. Messung dynamischer Wasserdampf-Sorptionsvorgänge mit modifizierter TGA. *UserCom*, 1:7–9, 2003.
- [34] D. Enke, M. Rückriem, A. Schreiber, and J. Adolphs. Water vapour sorption on hydrophilic and hydrophobic nanoporous materials. *Applied Surface Science*, 256:5482–5485, 2010.
- [35] D. Burnett and F. Thielmann. Determining the heat of sorption on organic and inorganic powders using dvs. Technical report, Surface Measurement Systems, 2002.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wärmeleitung durch eine Wand [4].	5
2.2	Konvektiver Wärmeübergang.	7
2.3	Charakteristischer Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit über dem Feuchtegehalt [9].	10
2.4	Temperatur und Feuchteverlauf in einer Reihe von Trockenzylindern, adaptiert von [8]. Die drei Trocknungsabschnitte (TA) sind ersichtlich. 1 = Dampftemperatur im Zylinder, 2 = Zylinderoberflächentemperatur (gemessen und simuliert), 3 = Blatttemperatur (gemessen und simuliert), 4 = Blattfeuchte. Gemessene Punkte sind als gefüllter Marker dargestellt, simulierte Werte als Linien.	11
2.5	Trocknungsverlauf eines hygroskopischen Gutes über der Zeit [3].	13
3.1	Veränderung des Dampfdrucks p_D unter Einwirkung äußerer Kräfte [3]. p_D'' entspricht p_D^S	16
3.2	a) zeigt die Adsorption von Molekülen an einer Kapillarwand, in b) erfolgt Kapillarkondensation. Der Desorptionsvorgang c) zeigt einen geringeren Krümmungsradius, wodurch der Dampfdruck an der Grenzfläche abgesenkt wird.	19
3.3	Isotherme mit Adsorptions- und Desorptionsast. In einem gewissen Feuchtebereich zeigt die Desorption höhere Beladungen. Dieses Phänomen wird Hysterese genannt und entsteht durch die Kapillarkondensation.	20
3.4	Die IUPAC unterscheidet sechs Haupttypen von Sorptionsisothermen [14]. Papier und Zellstoffisothermen entsprechen prinzipiell Typ II.	21
3.5	Sorptionsisothermen nach Heikkilä bzw. Soininen von einem Kiefersulfat Zellstoff. Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].	25
3.6	Sorptionsisothermen nach Heikkilä bzw. Soininen von Holzstoff (PGW). Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].	26
3.7	Sorptionsisotherme von Kraft Papier nach GAB. Adaptiert von [25].	27
3.8	Graphische Differentiation (links) und daraus berechnete Sorptionsenthalpien (rechts) von zwei verschiedenen Stoffsystemen (a) (Datenpunkte mit o markiert) und (b). X entspricht der Blattfeuchte z . Je steiler die Geraden sind, desto höher ist die Sorptionsenthalpie. Durch die konstanten Steigungen in den Geraden ist die Sorptionsenthalpie temperaturunabhängig. Modifiziert übernommen von [26].	29

4.1	Sorptionsenthalpie nach Heikkilä bzw. Soininen von einem Kiefersulfat Zellstoff. Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].	33
4.2	Sorptionsenthalpie nach Heikkilä bzw. Soininen von Holzstoff (PGW). Ausgewertet bei 50 °C und 80 °C. Nachgezeichnet von [18].	33
4.3	Darstellung eines typischen Modellierungsproblems. Schnittpunkt einer Isothermen Kurve mit der Abszisse vor dem Nullpunkt, obwohl die Konstanten die geringste quadratische Abweichung aufweisen.	34
4.4	Matlab Skript plottet 15 Isothermen Kurven mit der kleinen quadratischen Abweichung. Physikalisch nicht mögliche Ergebnisse, i. e. Schnitt mit der Abszisse vor dem Nullpunkt, können per Hand aussortiert werden.	35
4.5	Modellierung der Sorptionsisothermen der Stoffprobe Hamburger AL1 bei 40 °C und 80 °C mit dem Ansatz nach Heikkilä. Bei höherer relativer Luftfeuchtigkeit zeigt sich, dass das Modell den flacheren Verlauf nicht darstellen kann.	36
4.6	Mit diesem BET-Plot lassen sich die Hilfsparameter A (Steigung der Geraden) und I (Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate) ablesen. Die Grafik wurde anhand der Messdaten der Stoffprobe Lenzing P2 bei 80 °C erstellt.	37
4.7	Sorptionsisothermen bei 60°C und 80°C der Stoffprobe Lenzing P2, gezeichnet mit Hilfe des BET-Modells.	38
4.8	Zur Berechnung der Sorptionsenthalpie ist es notwendig, die Steigung des natürlichen Logarithmus der relativen Luftfeuchtigkeit über der reziproken Temperatur bei einer Vielzahl von Blattfeuchten zu ermitteln. Jede Kurve wird durch eine definierte Blattfeuchte z berechnet.	39
4.9	Sorptionsenthalpie von diversen Verpackungspapieren nach GAB. Adaptiert von [25].	39
4.10	Schematische Darstellung des Reaktionskalorimeters CPA 202.	41
4.11	Messergebnis des Reaktionskalorimeters CPA 202. Die Heizleistung des Kalorimeters wird über der Zeit geplottet.	42
4.12	Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters mit Proben und Referenzriegeln inkl. einer Gasspülung.	44
4.13	Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage [29].	45
4.14	Messergebnis eines Zellstoffes der Simultanen Thermoanalyse. Die obere Kurve zeigt die Abnahme der normalisierten Probenmasse, die untere den gemessenen Wärmestrom über der Zeit.	45
4.15	Spezifische Sorptionsenthalpie berechnet aus den Messdaten der Simultanen Thermoanalyse (blau). Die rote Kurve zeigt den geglätteten Verlauf nach der Anwendung eines Rauschfilters.	47
5.1	Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Lenzing P2 durch Auswertung des BET-Modells. Höhere Temperaturen zeigen, entgegen der Theorie, einen starken Anstieg, bevor es zu einem unplausiblen Abfall kommt. Der Anstieg bei sehr großen Blattfeuchten ergibt sich durch das Modell.	49

5.2	Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 durch Auswertung des BET-Modells. Bis zu einer Feuchte von 0.05 g/g ergeben sich bei den zwei Temperaturen identische Verläufe. Bei niedrigeren Blattfeuchten zeigen sich Instabilitäten, die Kurve mit der höheren Temperatur steigt weiter, während bei niedrigeren Temperaturen ein Abfall folgt. . . .	50
5.3	Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Lenzing P2 bei 40°C und 80°C durch Auswertung des Ansatzes nach Heikkilä. Gegenüber der BET-Gleichung ergibt sich der Anstieg der Sorptionsenthalpie bei wesentlich geringeren Blattfeuchten.	51
5.4	Ergebnisse der Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 bei 40°C und 80°C durch Auswertung des Ansatzes nach Heikkilä. Im Vergleich zur Frischfaserprobe Lenzing P2 in Abbildung 5.3 zeigt der Altpapierstoff von Hamburger AL1 eine geringere Sorptionswärme.	51
5.5	Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202. Messtemperatur 80 °C.	53
5.6	Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202, bezogen auf reinen Faseranteil. Messtemperatur 80 °C.	53
5.7	Ergebnisse der Messung der integralen Sorptionsenthalpie mit dem Reaktionskalorimeter CPA 202, bezogen auf reinen Faseranteil. Vergleich der Messungen bei Messtemperatur 40 °C und 80 °C.	54
5.8	Auswertung der STA-Messung Lenzing P2. Messtemperatur 80 °C. Die Sorptionsenthalpie beginnt bei einer Feuchte von 1.5 g/g zu steigen. . . .	55
5.9	Auswertung der STA-Messung Hamburger AL1. Messtemperatur 80 °C. Die Sorptionswärme des Altpapierstoffes kommt im Vergleich zur Frischfaserprobe Lenzing P2 etwas später zu tragen und steigt ebenfalls flacher an. Die Gründe dafür liegen im Füllstoffgehalt.	56
6.1	Vergleich der differentiellen Sorptionsenthalpieverläufe der Stoffprobe Lenzing P2. Darstellung der STA-Messung und der Auswertungen nach BET bzw. Heikkilä. Der in Abbildung 5.1 gezeigte Abfall der BET-Sorptionsenthalpie wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht übernommen.	59
6.2	Vergleich der differentiellen Sorptionsenthalpieverläufe der Stoffprobe Hamburger AL1. Darstellung der STA-Messung und der Auswertungen nach BET bzw. Heikkilä.	60
6.3	Vergleiche der integralen Sorptionsenthalpie der Stoffprobe Hamburger AL1 zwischen dem Ergebnis des Reaktionskalorimeters CPA202 und den integrierten differentiellen Verläufen der STA-Messung und dem BET- bzw. Heikkilä-Ansatz.	63
6.4	Energiebilanz der Trockenpartie der PM10 / SCA Laakirchen. Im rechten Teil ist die Reduktion der nicht zuordenbaren Wärmemenge durch die Berücksichtigung der Sorptionsenthalpie nach der STA-Methode ersichtlich. Unter Berücksichtigung der Sorptionsenthalpie lassen sich rund 3 % der Wärmeverluste in der Trockenpartie erklären.	64

Tabellenverzeichnis

3.1	Zugkräfte in Kapillaren.	17
6.1	Zusammenfassung der verwendeten differenziellen Methoden zur Bestimmung der differenziellen Sorptionsenthalpie.	58
6.2	Überblick mit Vor- und Nachteilen der verwendeten Methoden zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie.	62